

**Stereochemische Untersuchungen
und Synthesen in der Helicenreihe**

von
Wolfgang Both
aus
Finsterwalde



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Stereochemische Untersuchungen und Synthesen in der Helicenreihe

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Wolfgang Both

aus

Finsterwalde

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1972

Dekan: Professor Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann
Zweitberichterstatter: Professor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit und die ständige Unterstützung durch wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1969 bis Mai 1972 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A.	<u>Einleitung</u>	1
B.	<u>Allgemeiner Teil</u>	4
1.	Übersicht über die bisher beschriebenen Helicensynthesen	4
1.1.	Pentahelicen	4
1.2.	Hexahelicen und höhere Helicene, Heterohelicene und andere Helicen-körper	9
2.	Intramolekulare Ringschlußreaktion von Triphenylphosphinalkylenen	12
2.1.	Eignung zur Synthese von kondensierten Ringsystemen	12
2.2.	Kondensierte Ringsysteme durch intramolekulare C-Alkylierung	13
2.3.	Kondensierte Ringsysteme durch oxydativen Ringschluß bifunktioneller Triphenylphosphinalkylene	15
C.	<u>Eigene Arbeiten</u>	17
1.	Arbeiten und Ergebnisse auf dem Gebiet des Pentahelicens	17
1.1.	Direkte Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration des (+)-Pentahelicens	17
1.2.	Ein neuer Weg zum Pentahelicen	20
1.3.	Umsetzung von 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl mit Triphenylphosphinmethylen	22
1.4.	Dinaphtho [2,1 - a; 1,2 - c] cycloheptatrien - (1,3,5), ein neues helicentartiges Ringsystem	26

	Seite
1.5. (+)-Dinaphtho [2,1 - a; 1,2 - c] cycloheptatrien - (1,3,5)	28
2. Arbeiten zur Entwicklung einer neuen Hexahelicensynthese	29
2.1. Arbeitsziel	29
2.2. Problematik	29
2.3. Arbeitskonzept	30
2.4. Bisherige Ergebnisse	33
2.4.1. Synthese des 2-Methyl-1-naphthyl- methans	33
2.4.2. Synthese des 1-(2-Methyl-1-naphthyl)- 1-(1-naphthyl)-acetons	34
2.4.3. Reaktionen des 1-(2-Methyl-1-naph- thyl)-1-(1-naphthyl)-acetons	39
D. <u>Experimenteller Teil</u>	45
E. <u>Zusammenfassung</u>	63

A. E i n l e i t u n g

Seit Newman's Synthese und Spaltung des Hexahelicens in optische Isomere ¹⁾ hat dieses faszinierende Ringsystem immer wieder Chemiker in seinen Bann gezogen. Als Prototyp eines inhärent dissymmetrischen Chromophors ²⁾ gab es wegen seiner strukturellen Einfachheit Anlaß zu fruchtbaren theoretischen Untersuchungen ³⁾, die sich hauptsächlich mit dem optischen Verhalten dieses Ringsystems befassen. Da jedoch die Ergebnisse solcher Untersuchungen letzten Endes nichts anderes sind als ein Test für die ihnen zugrundegelegten Modellvorstellungen,

- 1) M.S. Newman, W.B. Lutz u. D. Lednicer, J.Amer.Chem. Soc. 77, 3420 (1955); M.S. Newman u. D.Lednicer, *ibid.* 78, 4765 (1956)
- 2) A. Moscowitz, Tetrahedron 13, 48 (1961)
- 3) a) A. Moscowitz, Ph.D.Thesis, Harvard 1959
 b) D.D. Fitts u. J.G. Kirkwood, J.Amer.Chem.Soc. 77, 4940 (1955)
 c) J. Tinoco u. R.W. Woody, J.Chem.Phys. 40, 160 (1964)
 d) J.H. Brewster in Top.Stereochem. 2, 40 (1967)
 e) G. Wagnière in Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity. The Jerusalem Symposium of Science, Jerusalem 1971

kann aus dem optischen Verhalten eines solchen Systems auf Grund theoretischer Überlegungen allein nicht mit letzter Sicherheit auf dessen absolute Konfiguration geschlossen werden. So soll nach Moscovitz ^{3a)} das linksdrehende Isomere des Hexahelicens die Konfiguration einer Rechtsschraube besitzen, während die theoretischen Untersuchungen von Fitts und Kirkwood ^{3b)}, Tinoco und Woody ^{3c)}, Brewster ^{3d)} und Wagnière ^{3e)} fordern, daß dem rechtsdrehenden Isomeren diese Konfiguration zukommt.

Am Beispiel des Pentahelicens konnte H.J. Bestmann ⁴⁾ zeigen, daß sich die von ihm entwickelte Methode der oxydativen Cyclisierung bifunktioneller Triphenylphosphinalkylene ganz hervorragend zur Helicenssynthese eignet, sofern geeignete Biarylvorstufen zur Verfügung stehen. Die hierfür erforderlichen Biarylderivate besitzen durchweg eine sehr stabile Chiralitätsachse, die während der Ringschlußreaktion erhalten bleibt. Hier eröffnet sich eine Möglichkeit, von einer optisch aktiven Biarylvorstufe ausgehend direkt zum optisch aktiven Helicen zu gelangen und damit dessen absolute Konfiguration experimentell durch direkte chemische Korrelation eindeutig zu bestimmen.

4) H.J. Bestmann, R. Armsen u. H. Wagner, Chem. Ber. 102, 2259 (1969)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich daher mit der Entwicklung und Durchführung von Helicensynthesen, die gleichzeitig die direkte Darstellung und die Bestimmung der absoluten Konfiguration optisch aktiver Helicene erlauben. Die Auswertung einer ebenfalls im Arbeitskreis von H.J.Bestmann durchgeführten Untersuchung über die Cyclisierung von Bishalogenverbindungen mit Triphenylphosphinalkylenen ⁵⁾ führt zur Synthese eines neuen Pentahelicenringsystems.

5) H.J.Bestmann u. E.Kranz, Chem.Ber. 102, 1802 (1969)

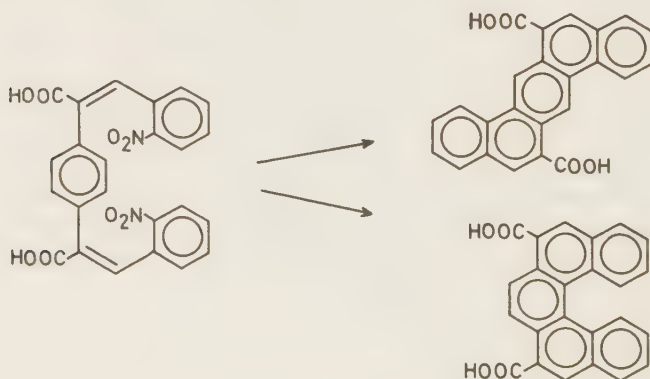
B. Allgemeiner Teil

1. Übersicht über die bisher beschriebenen Helicensynthesen

1.1. Pentahelicen

1.1.1.

3,4,5,6-Dibenzophenanthren (Pentahelicen) wurde neben dem isomeren 1,2,5,6-Dibenzanthracen erstmals durch doppelte Pschorr'sche Phenanthrensynthese aus p-Phenylendiessigsäure und o-Nitrobenzaldehyd in geringer Ausbeute erhalten ⁶⁾ :

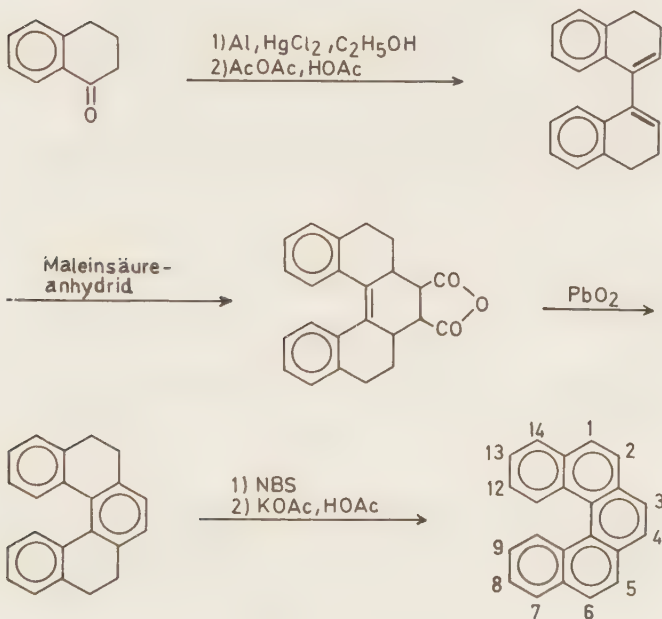


6) R. Weitzenböck u. A. Klinger, Mh.Chem. 39, 315 (1918)

J.W. Cook, J.Chem.Soc. 1592 (1933)

1.1.2.

Befriedigender ist die Synthese von H.A.Weidlich ⁷⁾, die später von Y. Altman und D.J.Ginsburg ⁸⁾ noch etwas verbessert wurde:



Reduktive Dimerisierung von α - Tetralon nach der Newman-Methode⁹⁾ und anschließende Dehydratisierung des gebildeten Pinakols liefert in 81%iger Ausbeute

7) H.A. Weidlich, Ber.dtsch.Chem.Ges. 71, 1203 (1938)

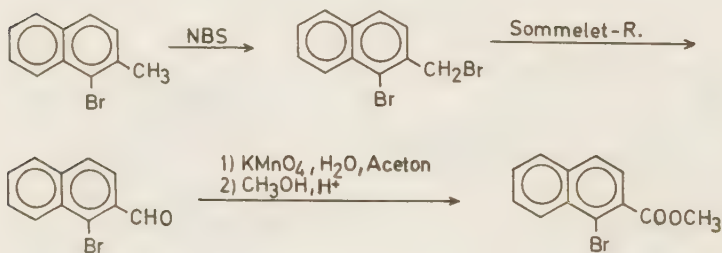
8) J. Altman u. D.J.Ginsburg, J.Chem.Soc. 466 (1959)

9) M.S. Newman, J.Amer.Chem.Soc. 62, 1683 (1940)

3,4,3',4' - Tetrahydro - 1,1' - binaphthyl, welches durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid in 75%iger Ausbeute zum 1,2,2a,3,4,4a,5,6-Oktahydropentahelicen- 3,4- dicarbonsäureanhydrid cyclisiert werden kann. Von dieser Verbindung aus gelangt man am vorteilhaftesten ⁸⁾ durch oxydative Decarboxylierung mit Bleidioxid in siedendem Decalin und anschließender Dehydrierung mit N-Bromsuccinimid über das 1,2,5,6-Tetrahydropentahelicen zum Pentahelicen. Insgesamt konnte auf diesem Wege α -Tetralon in 23%iger Ausbeute in das Pentahelicen überführt werden.

1.1.3.

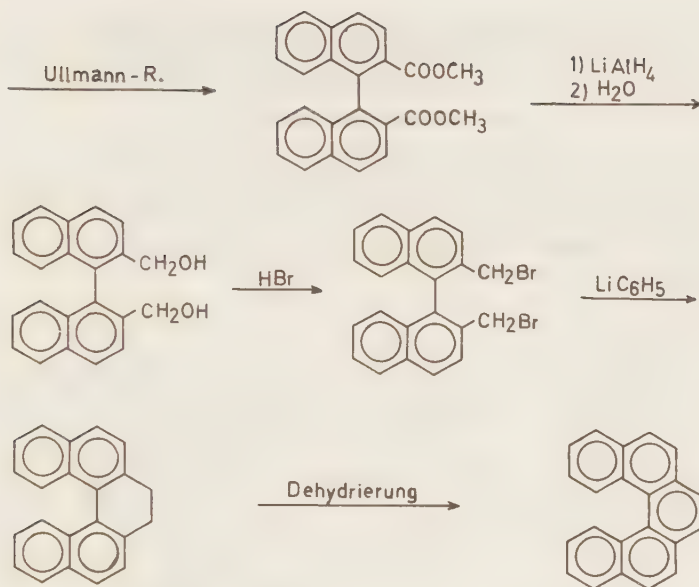
Eine später entwickelte Synthese geht von 1-Brom-2-methylnaphthalin aus ¹⁰⁾.



Der auf dem skizzierten Syntheseweg in 30 bis 35%iger Ausbeute zugängliche 1-Brom-2-naphthoesäuremethylester kann durch Ullmann-Reaktion zum

10) a) E.D. Berman u. J. Smuszkovicz, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5153 (1951)

b) D.M. Hall u. E.E. Turner, J. Chem. Soc. 1246 (1955)

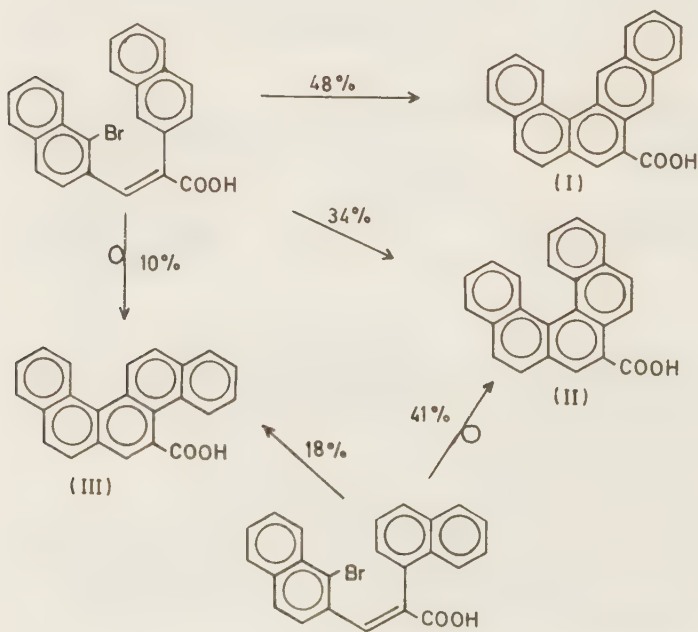


2,2'-Di(carbomethoxy)-1,1'-binaphthyl gekuppelt werden, welches durch Lithiumalanat-Reduktion und anschließender Einwirkung von Phosphortribromid oder Bromwasserstoff-Eisessig auf das erhaltene Diol in etwa 60%iger Ausbeute 2,2'-Di(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl überführt werden kann. Für die Ringschlußreaktion mit Lithiumphenyl werden Ausbeuten von 80% ^{10a)} und 60% ^{10b)} angegeben. Die Gesamtausbeute bewegt sich zwischen 10 und 15%.

1.1.4.

D. Bogaert-Verhogen und R.H. Martin erhielten nach einer Pschorr'schen Phenanthrensynthese analogen Reaktionsfolge (Verwendung von 1-Brom-2-naphthaldehyd

statt 1-Nitro-2-naphthaldehyd als Ausgangsprodukt) durch Cyclisierung von β -(1-Brom-2-naphthyl)- α -(2-naphthyl)-acrylsäure nach der Methode von C.L. Hewett ¹¹⁾ neben den erwarteten Produkten (I) und (II) auch das umgelagerte Produkt (III). Umgekehrt liefert die isomere β -(1-Brom-2-naphthyl)- α -(1-naphthyl)-acrylsäure nicht nur das normale Produkt (III), sondern auch die Pentahelicen carbon-säure (II) ¹²⁾ :



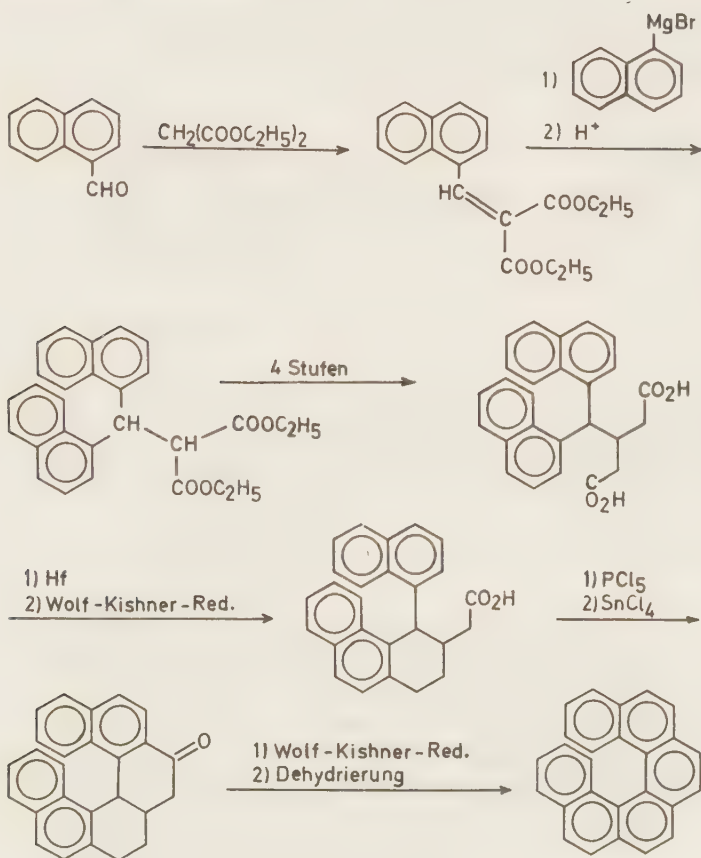
11) C.L.Hewett, J.Chem.Soc. 1286 (1938)

12) D.Bogaert-Verhogen u. R.H.Martin, Tetrahedron-Letters 3045 (1967)

1.2. Hexahelicen und höhere Helicene, Heterohelicene und andere Helicenkörper

1.2.1.

Hexahelicen wurde zuerst von M.S. Newman ¹⁾ nach einer vielstufigen Synthese in 5 bis 10% iger Gesamtausbeute erhalten:

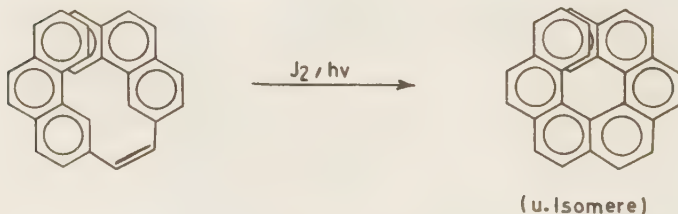


1.2.2.

D.Bogaert-Verhogen und R.H.Martin ¹²⁾ gelangten durch Anwendung der Stilbencyclisierung nach C.L.Hewett ¹¹⁾ bis zum Hexahelicen (vgl. Abschnitt B 1.1.4)

1.2.3.

Aufbauend auf eine Arbeit von C.S.Woody und F.B. Mallory ¹³⁾ über die Photocyclisierung des Stilbens zum Phenanthren konnten M.Flammang-Barbieux, J.Nasielski und R.H.Martin ¹⁴⁾ durch Photocyclisierung von 1,2-Di(3-phenanthryl)-äthylen erstmals Heptahelicen darstellen.



1.2.4.

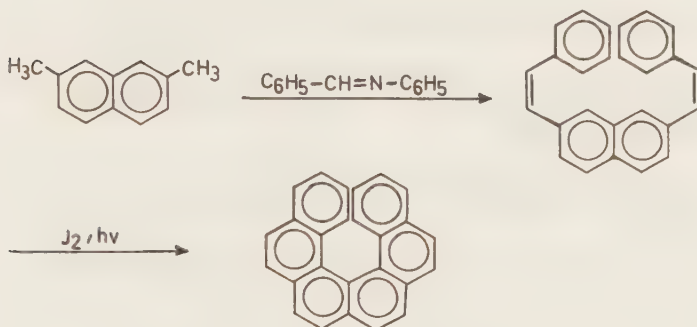
Photocyclisierung, Wittig-Reaktion und die von H.J. Bestman entwickelte oxydative Olefinierung von Phosphinalkylenen ergeben zusammen ein äußerst leistungsfähiges Verfahren zur Helicensynthese. Auf diese Weise konnte R.H.Martin sämtliche Helicene vom Hexahelicen bis zum Nonahelicen ¹⁵⁾ sowie das

13) C.S.Woody u. F.B.Mallory, J.Org.Chem. 29, 3373 (1964)

14) M.Flammang-Barbieux, J.Nasielski u. R.H.Martin, Tetrahedron Letters 743 (1967)

15) R.H.Martin, M.Flammang-Barbieux, J.P.Cosyn u. M.Gelbcke, Tetrahedron Letters 3507 (1968)

Tridecahelicene ¹⁶⁾ darstellen und beschreiben. In Spezialfällen dürfte die Stilbensynthese nach A.E. Siegrist ¹⁷⁾ eine weitere Vereinfachung bringen. Sie ermöglicht zum Beispiel eine außerordentlich einfache Synthese des Hexahelicens aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten ¹⁸⁾.



1.2.5.

Nach dem in den beiden vorangegangenen Abschnitten behandelten Verfahren wurden auch Heterohelicene ¹⁹⁾²⁰⁾,

16) R.H.Martin, G.Morren u. J.J.Schurter, Tetrahedron Letters 3683 (1969)

17) A.E.Siegrist, T.Liechti, H.R.Meyer u. K.Weber, Helv.Chim.Acta 52, 2521 (1969)

18) R.H.Martin, Marie-Jeanne Marchant u. M.Baes, Helv. Chim.Acta, 54, 358 (1971)

19) H. Wynberg u. M.B.Groen, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5339 (1968); H.Wynberg u. M.B.Groen, Chem.Comm. 964 (1969); H.Wynberg u. M.B.Groen, J.Amer.Chem.Soc. 92, 6664 (1970) M.B.Groen, H.Schadenberg u. H.Wynberg, J.Org.Chem. 36, 2797 (1971)

20) R.H.Martin u. M.Debecker, Tetrahedron Letters 3597 (1969)

die sich von den entsprechenden Helicenen durch Ersatz einzelner Benzolringe durch 5- oder 6-Ring-Heteroaromaten ableiten, dargestellt und beschrieben. Interessant ist auch ein von W.H.Laarhoven und Th.J.H.M.Cuppen synthetisiertes Doppelhelicen ²¹⁾, von dem sowohl eine Racemform als auch eine meso-Form existiert. Auch einige Benzohelicene ²²⁾, bei denen an das Helicengerüst noch zusätzliche Benzolringe ankondensiert sind, sind beschrieben.

2. Intramolekulare Ringschlußreaktion von Triphenyl-Phosphinalkylenen

2.1. Eignung zur Synthese von kondensierten Ringsystemen

Triphenylphosphinalkylene sind unter bestimmten Voraussetzungen je nach Oxydationsstufe des zweiten im Molekül vorhandenen funktionellen Kohlenstoffatoms der intramolekularen Acylierung ²³⁾, der intramolekularen Wittig-Olefinierung ²⁴⁾ und der intramolekularen C-Alkylierung ²⁵⁾ zugänglich. Neue synthetische

21) W.H.Laarhoven u. Th.J.H.M.Cuppen, Tetrahedron Letters 163 (1971)

22) W.H.Laarhoven, Th.J.M.Cuppen u. R.J.F.Nivard, Tetrahedron 26, 4865 (1970)

23) H.O.House u.H.Babad, J.Org.Chem. 28, 90 (1963)

24) T.J.Bieber u. E.H.Eismann, J.Org.Chem. 27, 678 (1962); E.E.Schweizer u. G.J. O'Neill, J.Org. Chem. 30, 2082 (1965)

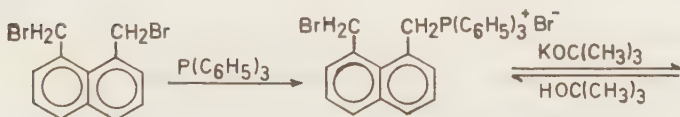
25) A.Mondon, Liebigs Ann.Chem. 603, 115 (1957); H.J. Bestmann u. H. Häberlein, Zeitschrift f.Naturf. 17b, 787 (1962); H.Häberlein, Dissertation, München 1964; K.V.Scherrer Jr. u. R.S.Lunt, J.Or.Chem. 30, 2215 (1965); K.Sisido u. K.Utimoto, Thetrahedron 28, 3267 (1966)

Möglichkeiten eröffnet die im Arbeitskreis von H.J. Bestmann untersuchte Oxydation von Phosphinalkylenen mit Sauerstoff ²⁶⁾ oder Perjodat ⁴⁾. Im gleichen Arbeitskreis wurde auch gezeigt, daß sich intramolekulare C-Alkylierung von Phosphinalkylenen und oxydativer Ringschluß von Bisphosphinalkylenen hervorragend zur Synthese kondensierter Ringsysteme eignen.

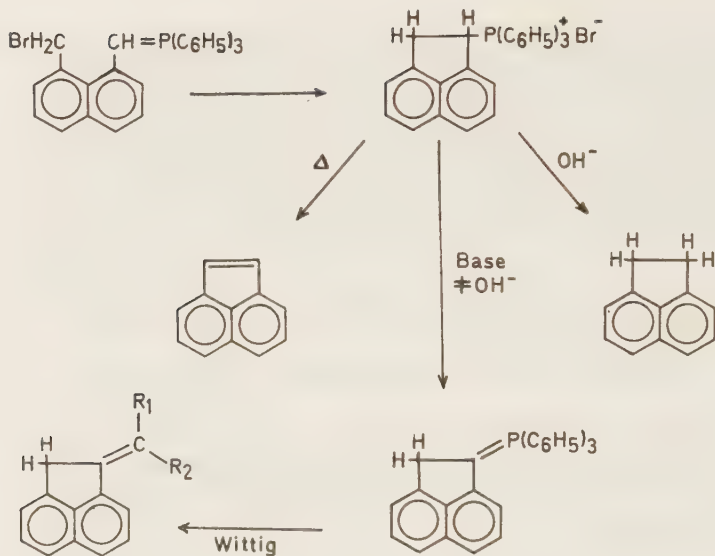
2.2. Kondensierte Ringsysteme durch intramolekulare C-Alkylierung ²⁷⁾⁵⁾

2.2.1.

Es lassen sich kondensierte 5-, 6- u. 7-Ringe herstellen ²⁷⁾. Als charakteristisches Beispiel sei die Synthese von Acenaphthen und Acenaphthenderivate[n] veranschaulicht:

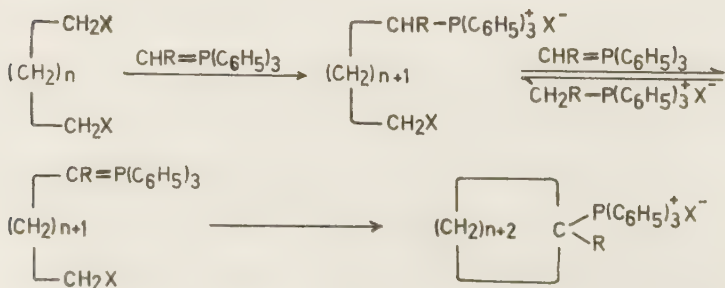


-
- 26) a) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 72, 34 (1960)
 b) H.J. Bestmann u. O. Kratzer, Angew. Chem. 73, 757 (1961)
 c) H.J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963)
 d) H.J. Bestmann, M. Häberlein u. O. Kratzer, Angew. Chem. 76, 226 (1964)
 e) H.J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner u. O. Kratzer, Chem. Ber. 99, 2848 (1966)
 27) H.J. Bestmann, R. Härtl u. H. Häberlein, Liebigs Ann. Chem. 718, 33 (1968)



2.2.2.

Aliphatische ω, ω' -Dihalogenverbindungen geeigneter Kettenlänge können mit Triphenylphosphinalkylenen über C-Alkylierung, Umylidierung und nachfolgender intramolekularer C-Alkylierung unter Ringschluß reagieren ⁵⁾.

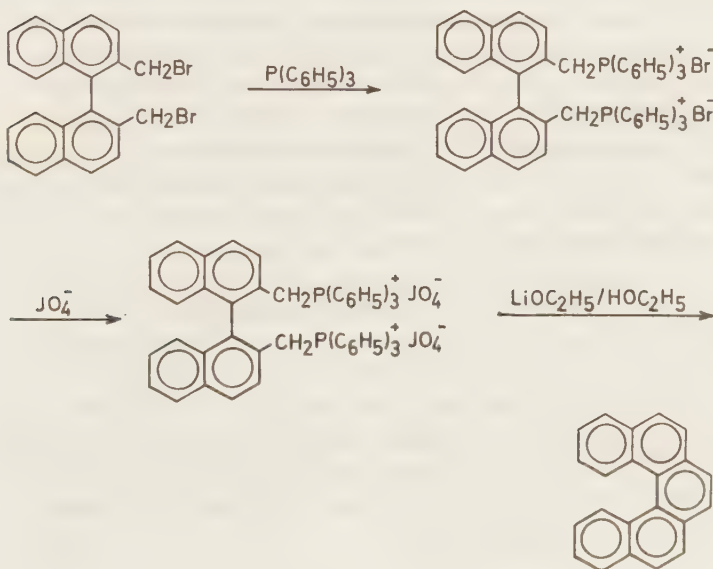


$$1 \leq n \leq 4$$

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß diese Reaktion auch auf Aromaten mit benachbarten Halogenmethylgruppen übertragbar ist.

2.3. Kondensierte Ringsysteme durch Oxydativen Ringschluß bifunktioneller Triphenylphosphinalkylene^{26)e)4)}

Die Oxydation bifunktioneller Phosphinalkylene wurde mit Erfolg zur Synthese von kondensierten 5-, 6-, 7- und 8-Ringen herangezogen. Ein eindruckvolles Beispiel ist die in hoher Ausbeute verlaufende Synthese des Pentahe-
licens aus 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl.



3. Zusammenfassung

Eine verallgemeinernde Betrachtung der unter B.1.1. und B.1.2. zusammengestellten Helicensynthesen läßt erkennen, daß für die Darstellung von Helicen im Grunde nur zwei grundsätzlich verschiedene Synthesewege in Betracht kommen. Der eine geht über die Cyclisierung von 1,2-Diaryläthylenen (Pschorr-Synthese, Cyclisierung nach Hewett, Photocyclisierung) und ist sehr allgemein anwendbar, schließt aber in der Regel die Bildung isomerer Produkte nicht aus, die auf chromatographischem Wege abgetrennt werden müssen. Der andere benutzt die Cyclisierung geeigneter Biaryl-derivate durch Diels-Alder-Reaktion (vgl. Abschnitt B.1.1.2.) oder intramolekularen Ringschluß (vgl. Abschnitt B.1.1.3. und B.1.2.1.) und führt in eindeutiger Reaktion zum Helicen. Besitzen die entsprechenden Biarylvorstufen eine Chiralitätsachse genügender optischer Stabilität, so sollte in beiden Fällen die direkte Synthese und die Konfigurationsbestimmung von optisch aktiven Helicen möglich sein.

Für die Helicensynthese durch intramolekularen Ringschluß hat sich die oxydative Cyclisierung geeigneter Biaryl-derivate nach der im Arbeitskreis von H.J. Bestmann entwickelten Natriumperjodat-Methode ⁴⁾ besonders bewährt. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens wird in dieser Arbeit erneut durch die direkte Synthese und Bestimmungen der absoluten Konfiguration des (+)-Pentahelicens demonstriert.

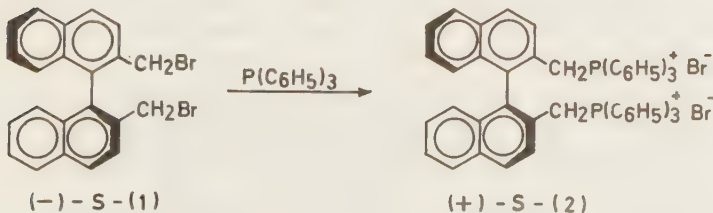
C. E i g e n e A r b e i t e n

1. Arbeiten und Ergebnisse auf dem Gebiet des Penta- helicens

1.1. Direkte Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration des (+)-Pentahelicens

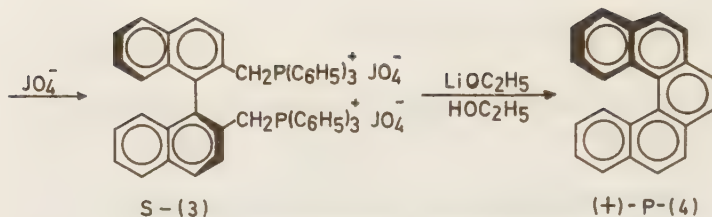
1.1.1.

Bereits beim Pentahelicen überschneiden sich die Wirkungsbereiche der beiden endständigen Benzolringe derart, daß dem ganzen Molekül eine nichtebene, schraubenförmige Konformation aufgezwungen wird ²⁸⁾. Es schien jedoch lange Zeit sehr zweifelhaft, ob die Energiebarriere, welche die beiden spiegelbildlichen Konformere des Pentahelicens trennt, für eine Trennung in optische Antipoden ausreicht, bis kürzlich eine - wenn auch unvollständige - Racematspaltung des Pentahelicens beschrieben wurde ²⁹⁾. Damit eröffnete sich die Möglichkeit, erstmals die absolute Konfiguration eines optisch aktiven Helicens durch direkte chem. Korrelation mit einer Verbindung bekannter absoluter Konfiguration auf dem im Formelbild gezeigten Wege eindeutig zu bestimmen.



28) A.O.Intosh u. J.M.Robertson, J.Chem.Soc. 1661 (1954)

29) Ch.Goedicke u. H.Stegemeyer, Tetrahedron Letters 937 (1970)

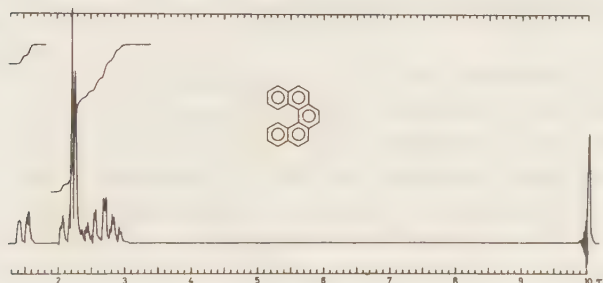


Nach den grundlegenden Untersuchungen von K. Mislow et al. ³⁰⁾, die später durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurden ³¹⁾, gehört das (-)-2,2'-Di (brommethyl)-1,1'-binaphthyl (1) der S-Reihe an. Aus der optisch reinen Verbindung (-)-(1) bildet sich mit 2 Mol Triphenylphosphin das (+)-S-Bisphosphoniumsalz (2) ($[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 112^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = 118^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = 139^\circ$, $[\alpha]_{436}^{23} = 296^\circ$, $c = 5,48 \text{ mg/ml}$ in Chloroform), welches sich mit NaJO₄ in das S-Bisphosphonium-meta-perjodat (3) überführen läßt. Tropft man zur Suspension von (3) in abs. Äthanol zwischen -5°C und 0°C eine Lösung von Lithium-äthylat, so bildet sich in glatter Reaktion das (+)-Pentahelicen (4) ($[\alpha]_{\text{D}}^2 = 2160^\circ$, $[\alpha]_{578}^2 = 2270^\circ$, $[\alpha]_{546}^2 = 2730^\circ$, $[\alpha]_{436}^2 = 6820^\circ$, $c = 2,90 \text{ mg/ml}$ in Chloroform), das in seiner absoluten Konfiguration auf

 30) D.D.Fitts, M.Siegel u. K.Mislow, J.Amer.Chem.Soc. 80, 480 (1958); K.Mislow u, F.A.Mc Ginn, J.Amer. Chem.Soc. 80, 6036 (1958); K.Mislow, V.Prelog u. H.Scherrer, Helv.Chim.Acta 41, 1410 (1958); vgl. auch die Übersicht K.Mislow, Angew.Chem. 70, 687 (1958)

31) H. Akimoto, T.Shioiri, Y.Jitaka u. S.Yamada, Tetrahedron Letters 97 (1968)

Grund seines Darstellungsweges ausgehend von (-)-S-(1), wie im Formelbild gezeichnet, der P-Reihe ³²⁾ zuzuordnen ist. Die Identifizierung des optisch aktiven Helicens erfolgte durch Vergleich seines NMR-Spektrums mit dem in der Literatur gegebenen NMR-Spektrum ³³⁾ seines Racemates.



NMR-Spektrum des (+)-Pentahelicens

1.1.2.

Da das (-)-S-2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (1) relativ leicht optisch rein zu erhalten ist ^{10b)} und sich die Darstellung des optisch aktiven Pentahelicens ohne besonderen Aufwand in Temperaturbereichen durchführen

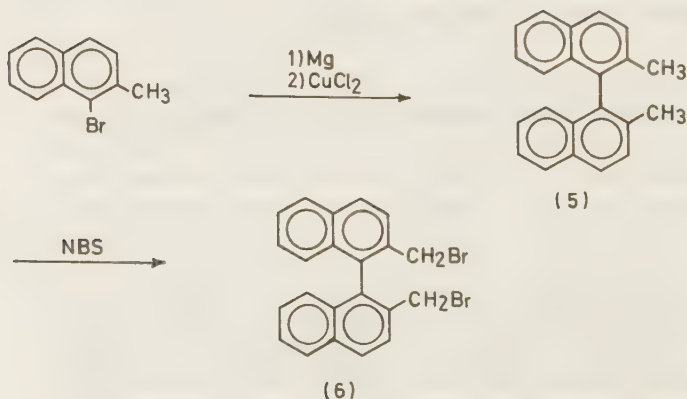
-
- 32) Zur Nomenklatur der Helicene vgl. R.S.Cahn, Sir Ch. Ingold u. V.Prelog, Angew.Chem. 78, 413 (1966); danach gehören Helicene mit der Konfiguration einer Rechtsschraube der P-Reihe, die mit der Konfiguration einer Linksschraube der M-Reihe an.
- 33) R.H.Martin, N.Defay, F.Geerts-Evrard u. S. Delavarenne, Tetrahedron 20, 1073 (1964)

läßt, bei denen noch keine merkliche Racemisierung erfolgt, eignet sich die zur Bestimmung der absoluten Konfiguration durchgeführte Synthese auch zur Darstellung von optisch reinem (+)-Pentahelicen. Vom etwas weniger leicht optisch rein zu gewinnenden (+)-R-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl ^{10)b)} sollte man analog zum (-)-Pentahelicen gelangen, welches der M-Reihe angehört.

1.2. Ein neuer Weg zum Pentahelicen

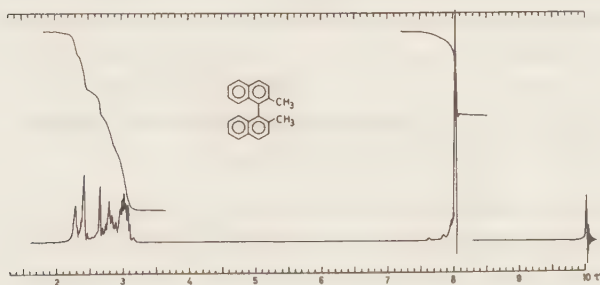
1.2.1.

Das von H.J.Bestmann für seine Helicensynthese als Ausgangsprodukt verwendete 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (vgl. Abschnitt B.2.3.) ist relativ schwer zugänglich (vgl. Abschnitt B.1.1.3.). Hier läßt sich mit Erfolg die oxydative Kupplung aromatischer Grignard-Verbindungen durch Übergangsmetallhalogenide ³⁴⁾ anwenden:

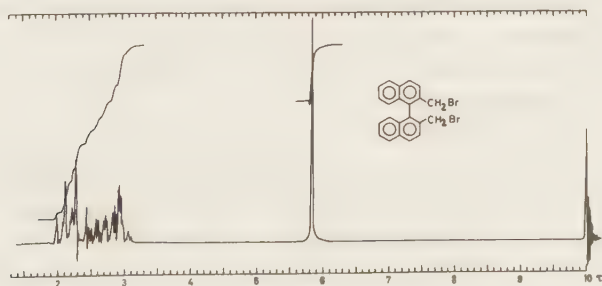


34) E.Sakellarios u. Th.Kyrinis, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 322 (1924); H.Gilman u.H.H.Parker, J.Amer. Chem.Soc. 46, 2823 (1924)

Kupplung von 1-Brom-2-methyl-naphthalin über die Grignard-Verbindung mittels wasserfreiem Kupfer (II)-chlorid liefert in 29 bis 32%iger Ausbeute 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (5). Das NMR-spektroskopisch und massenspektroskopisch identifizierte Kupplungsprodukt (5) läßt sich mit N-Bromsuccinimid mit 55 bis 60%iger Ausbeute in das bereits bekannte 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (6) überführen. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung ist identisch mit dem der auf herkömmliche Wege (vgl. Abschnitt B.2.3.) synthetisierten Verbindung.



NMR-Spektrum des 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyls



NMR-Spektrum des 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyls

Wenn auch die Gesamtausbeute auf dem neuen Syntheseweg mit 16 bis 19% nicht ganz so hoch ist wie auf dem alten, für den Ausbeuten zwischen 18 und 21% angegeben werden, so ist doch der neuen Synthese auf Grund ihrer außerordentlichen Einfachheit ohne Zweifel der Vorzug zu geben.

1.2.2.

In Kombination mit der unter B.2.3. behandelten und unter C.1.1. angewandten Ringschlußreaktion ergibt sich eine neue Synthese für das Pentahelicen, die allen bisher bekannten Synthesen dieser Verbindung überlegen ist. Da auf der Phosphoniumsalzstufe eine Racematspaltung möglich sein sollte, könnte die neue Synthese auch für die Darstellung von optisch aktivem Pentahelicen Bedeutung erlangen.

1.3. Umsetzung von 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (6) mit Triphenylphosphinmethylen

1.3.1.

Im Arbeitskreis von H.J.Bestmann wurde gezeigt, daß Triphenylphosphinalkylene mit aliphatischen Bishalogenverbindungen unter Ringschluß reagieren können (vgl. Abschnitt B.2.2.2.). Da noch keine Untersuchungen über das Verhalten von Aromaten mit benachbarten Halogenmethylgruppen gegenüber Phosphinalkylene vorlagen, wurde am Beispiel des 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyls die Anwendbarkeit der Ringschlußreaktion auf diese Verbindungsklasse geprüft.

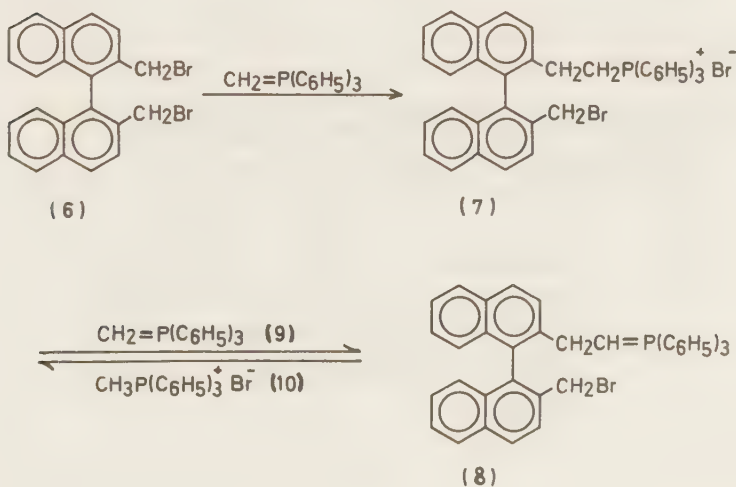
1.3.2.

Gibt man zu einer benzolischen Lösung von 0,2 Mol salzfreiem Triphenylphosphinmethylen 0,1 Mol der Dibromverbindung (6), so tritt spontan ein voluminöser Niederschlag auf. Gleichzeitig schlägt die gelbe Farbe des

Methylen-triphenylphosphorans nach dunkelrot um. Wird die Reaktionsmischung, die sich beim Zusammenfügen der Komponenten von selbst auf 40 bis 50°C erwärmt hat, weiter bei dieser Temperatur gehalten und gegen Ende kurz aufgeköcht, so tritt innerhalb von 30 Minuten nahezu vollständige Entfärbung ein. Anstelle des voluminösen Niederschlages hat sich ein kristallines Salz bzw. Salzgemisch gebildet, dessen Gewicht im getrockneten Zustand 90 bis 95% des Gesamtgewichtes der beiden Reaktionskomponenten ausmacht.

1.3.3.

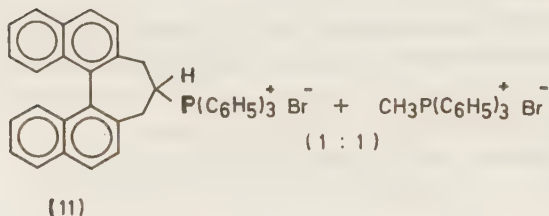
Die Deutung der experimentellen Befunde ist nicht schwierig. Die Dibromverbindung (6) reagiert mit dem Methylen-triphenylphosphoran unter C-Alkylierung zum Monophosphoniumsalz (7), welches mit weiterem Ylid eine Säure-Basen-Reaktion, die nach H.J.Bestmann als Umylidierung bekannt ist, eingeht.



Eine intermolekulare C-Alkylierung von (8) durch (7) bzw. (8) durch (8) sollte gegenüber einer intermolekularen C-Alkylierung von (9) durch (7) bzw. (9) durch (8) oder einer intramolekularen C-Alkylierung von (8) aus sterischen Gründen nicht zum Zuge kommen. Es bleiben daher nur noch drei Stabilisierungsmöglichkeiten des intermediären Komponentengemisches übrig:

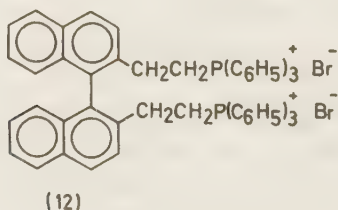
(I) Intramolekulare C-Alkylierung von (8)

Endprodukte der Gesamtreaktion:



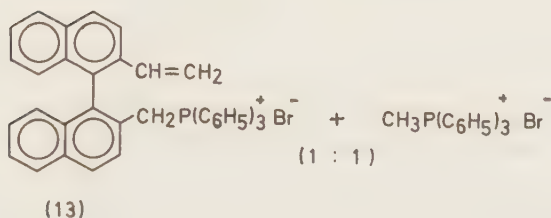
(II) Intermolekulare C-Alkylierung von (9) durch (7) bzw. von (9) durch (8)

Endprodukte der Gesamtreaktion:



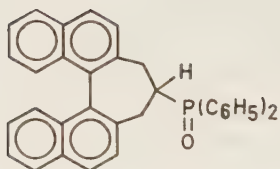
(III) Hofmannabbau von (7) oder (8) und Salzbildung durch Reaktion des daraus resultierenden 2-Vinyl-2'-(brommethyl)-1,1'-binaphthyls mit dem freigesetzten Triphenylphosphin

Endprodukte der Gesamtreaktion:



1.3.4.

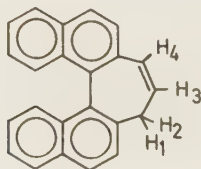
Eine Vorentscheidung über den Reaktionsablauf bringt bereits die Verseifung des Salzgemisches mit verdünnter Natronlauge. Neben Methyl-diphenyl-phosphinoxyd findet man ein zweites Phosphinoxyd, welches durch Umkristallisieren aus Alkohol in reiner Form isoliert werden kann. Die Anwesenheit erheblicher Mengen Methyl-diphenyl-phosphinoxyd schließt aber eine Stabilisierung nach (II) aus, während die Abwesenheit von olefinischen Protonen im NMR-Spektrum des unbekannten Phosphinoxyds mit einer Stabilisierung nach (III) nicht in Einklang zu bringen ist. Alle aus den Spektren gewinnbare Informationen stehen jedoch mit der Formulierung (14) in Einklang:



(14)

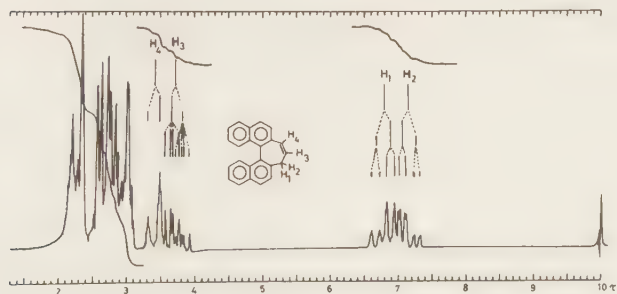
1.4. Dinaphtho [2,1-a; 1,2-c] cycloheptatrien-
(1,3,5), ein neues helicenartiges Ringsystem

Endgültige Gewißheit über den Reaktionsverlauf bringt der Hofmann-Abbau. Behandelt man das aus der unter Abschnitt C.1.3. diskutierten Umsetzung resultierende Salzgemisch mit Natriumäthylat in abs. Äthanol, so läßt sich in guter Ausbeute der Kohlenwasserstoff (15) isolieren, der nur aus dem Phosphoniumsalz (11) entstanden sein kann. Damit ist gleichzeitig eine einfache Synthese zu einem bisher noch unbekannten, interessanten Ringsystem gefunden.



(15)

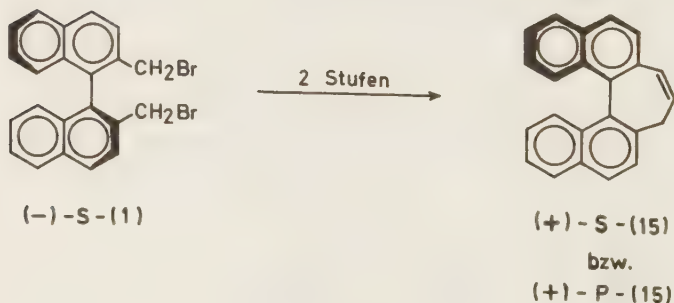
Sehr charakteristisch ist das NMR-Spektrum dieses Kohlenwasserstoffes. Wegen seiner fixierten, nichtebenen Konfiguration sind die beiden allylischen Protonen H_1 und H_2 nicht gleichwertig. Sie bilden mit dem benachbarten olefinischen Proton H_3 ein typisches ABX-System mit einer geminalen Kopplungskonstanten von etwa 12 Hz und den beiden vicinalen Kopplungskonstanten von 7 Hz und 5 Hz. Davon unabhängig bilden die beiden olefinischen Protonen H_3 und H_4 noch ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 10 Hz. Zusätzlich ist noch eine schwache Kopplung zwischen den beiden allylischen Protonen H_1 und H_2 und dem nicht benachbarten Proton H_4 zu beobachten, die bei den Signalen des Oktetts der allylischen Protonen zwischen 6,60 und 7,35 τ eine geringfügige, aber deutliche Dublettaufspaltung hervorruft, während die beiden Signale des olefinischen Protons H_4 bei 3,31 und 3,49 τ gerade noch eine Triplettaufspaltung erkennen lassen.



NMR-Spektrum des Dinaphtho [2,1-a;1,2-c] cycloheptatriens-(1,3,5)

1.5. (+)-Dinaphtho [2,1-a; 1,2-c] cycloheptatrien-(1,3,5)

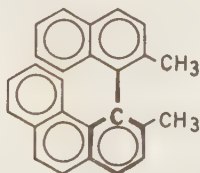
Unterwirft man in Analogie zur Synthese des (+)-Pentahelicens das (-)-S-2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (1) der unter C.1.3.2. und C.1.4. beschriebenen Reaktionsfolge, so erhält man das (+)-Dinaphtho [2,1-a; 1,2-c] cycloheptatrien-(1,3,5) ($[\alpha]_D^{20} = 1410^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 1480^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 1740^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = 3560^\circ$, $c = 2,38$ mg/ml in Chloroform). Auf Grund seines Syntheseweges ausgehend von (-)-S-(1) besitzt es die im unteren Formelbild wiedergegebene Konfiguration und gehört daher als Biarylderivat aufgefaßt der S-Reihe, als Helicenderivat betrachtet der P-Reihe an.



2. Arbeiten zur Entwicklung einer neuen Hexahelicensynthese

2.1. Arbeitsziel

Am Beispiel des Pentahelicens hat sich erwiesen, daß die Synthese über eine einigermaßen gut zugängliche Biarylvorstufe vollkommen neue Aspekte in der Helicensynthese eröffnet. Es scheint daher wünschenswert, dieses Syntheseprinzip zunächst auf das Hexahelicen, später vielleicht auch auf höhere Helicene auszudehnen. In der Literatur sind jedoch bisher keine für eine analoge Hexahelicensynthese geeignete Biarylvorstufen beschrieben. Die vorliegende Arbeit befaßt sich daher im zweiten Teil mit der Entwicklung einer Synthese für das noch unbekannte 3-Methyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)-phenanthrens (16)



(16)

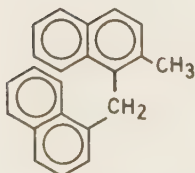
2.2. Problematik

Da der Phenanthrenteil der Verbindung (16) im Gegensatz zum Naphthalinrest nur durch Synthese realisiert werden kann, ist der Weg zur Verbindung (16) unter Berücksichtigung der Zugänglichkeit der zur Phenanthrensynthese verwendbaren Ausgangsverbindungen praktisch vorgezeichnet. Zwei Naphthalinkerne und

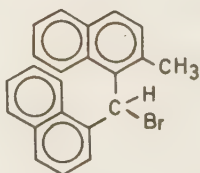
ein ringschließender oder für eine spätere Ringschlußsynthese geeigneter Rest müssen über ein gemeinsames C-Atom (im Formelbild durch das Kohlenstoffsymbol hervorgehoben) miteinander verknüpft werden. Daß diese Notwendigkeit zwangsläufig zu einer Konfrontation mit dem Problem der sterischen Hinderung führt, wurde schon früher gezeigt ³⁵⁾.

2.3. Arbeitskonzept

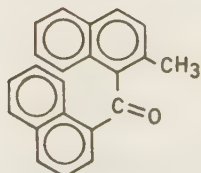
Die Verknüpfung der beiden Naphthalinkerne kann im Prinzip entweder vor oder nach Einführung des ringschließenden bzw. für einen späteren Ringschluß geeigneten Restes erfolgen. Die im Rahmen der Diplomarbeit gewonnenen Erfahrungen ³⁵⁾ haben jedoch gezeigt, daß es besser ist, die Verknüpfung der sperrigen Naphthalinreste vorwegzunehmen. Je nach Oxydationsstufe des C-Atoms, an dem die Verknüpfung erfolgt, gelangt man dann zum Diarylmethan (17), zum Diarylcarbinol, welches sich leicht in das entsprechende reaktionsfähige Bromid (18) umwandeln läßt, oder zum Diarylketon (19)



(17)



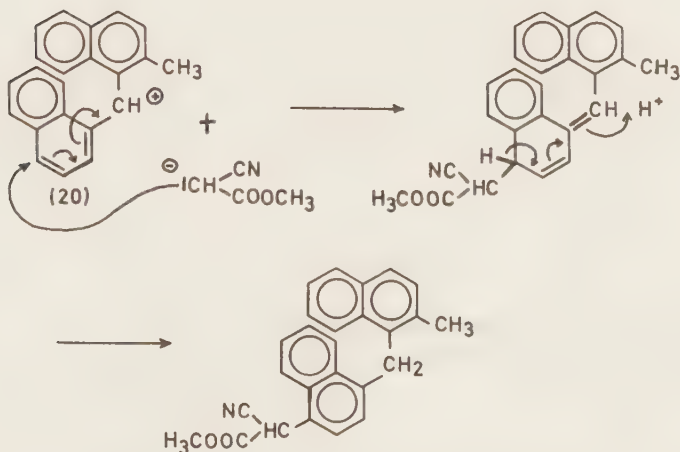
(18)



(19)

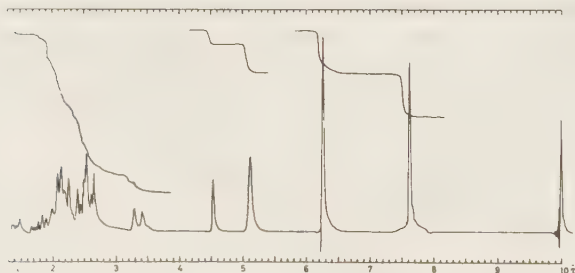
35) W. Both, Diplomarbeit, Erlangen 1969

Wie stark bereits diese Derivate sterisch gehindert sind, zeigt die Reaktion von (18) mit dem Carbanion des Cyanessigsäuremethylesters. Dieses greift das intermediäre Carboniumion (20) nicht unter normaler Substitution des Bromidions an, sondern in einer $SN1'$ -Reaktion am Kern, obwohl hierbei im Gegensatz zur normalen $SN1$ -Reaktion der aromatische Zustand dieses Kernes aufgehoben wird. Erst die anschließende Wanderung eines Protons stellt den aromatischen Charakter wieder her.



Daß der nukleophile Angriff wie oben formuliert in der para-Stellung des einfach substituierten Naphthalinrestes erfolgt und nicht in dessen ortho-Stellung oder in der para-Stellung des zweifach substituierten Naphthalinkernes, ist aus sterischen und elektronischen Gründen sehr wahrscheinlich, wäre aber noch zu beweisen. Aus dem NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes läßt sich lediglich schließen, daß der

Cyannessigsäurerest nur am aromatischen Kern gebunden sein kann. Neben dem Multiplett der aromatischen Protonen zwischen 1,30 und 1,50 τ erscheint bei 4,53 τ das Singulett des am substituierten Cyannessigester gebundenen Einzelprotons, während bei 5,12 τ das Singulett der beiden Methylenprotonen eines Diarylmethans zu finden ist. Die beiden Methylsignale bei 6,62 τ und 7,62 τ lassen sich ohne Schwierigkeit der Methylgruppe des substituierten Cyannessigsäuremethylesters und des methylsubstituierten Naphthalinrestes zuordnen.

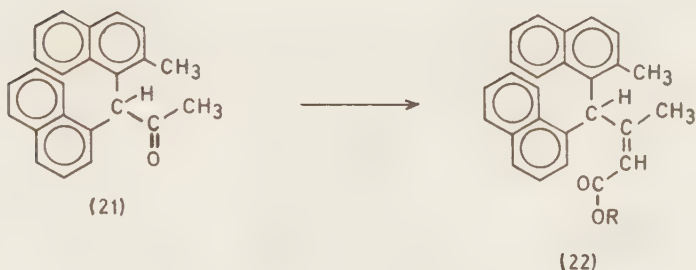


NMR-Spektrum des aus der Verbindung (18) und dem Carbanion des Cyannessigsäuremethylesters erhaltenen Reaktionsproduktes.

Da auch das IR-Spektrum und das Massenspektrum keine nähere Identifizierung des Reaktionsproduktes erlauben, wurde im Interesse eines weiteren Fortschrittes der Arbeit auf eine weitere Strukturaufklärung verzichtet.

Abgesehen davon, daß rein aromatische Ketone nicht besonders reaktionsfreudig sind, besteht eine ähnliche Ausweichmöglichkeit auch bei einem nukleophilen

Angriff auf die Carbonylgruppe des aromatischen Ketons (19). Deshalb wurde zum Aufbau eines zum Phenanthrenringschluß geeigneten Restes der Kohlenwasserstoff (17) herangezogen, dessen relativ acide Methylenwasserstoffatome einen elektrophilen Angriff am aliphatischen C-Atom gestatten. Nach vorheriger Metallierung sollte eine Acylierung zum Keton (21) möglich sein. Mit einer Verlängerung um zwei Kohlenstoffatome zur Verbindung (22) mittels Reformalzky-Synthese oder einer gleichwertigen Reaktion wären dann alle Voraussetzungen für ein Erreichen des Syntheseziels geschaffen.

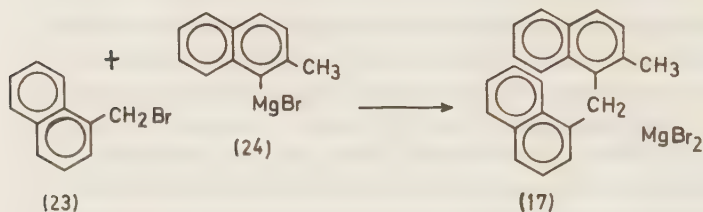


2.4. Bisherige Ergebnisse

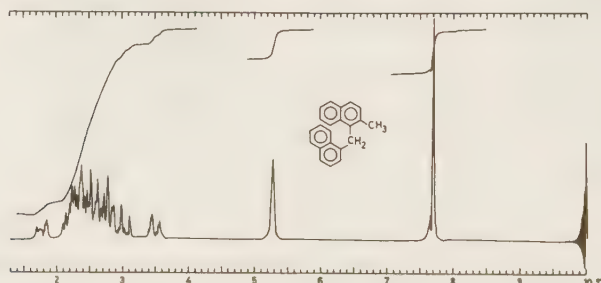
2.4.1. Synthese des 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthylmethans (17)

Wenn die Verbindung (17) auch bisher noch nicht beschrieben ist, so bereitet doch ihre Darstellung keinerlei Schwierigkeiten. In bemerkenswert glatter Reaktion setzt sich das reaktionsfähige 1-Brommethyl-naphthalin (23) mit der Grignard-Verbindung (24) des 1-Brom-2-methyl-naphthalins um und liefert in guter

Ausbeute den gewünschten Kohlenwasserstoff.



Auffallend ist die relativ starke Verschiebung des Signals der Methylenprotonen nach tiefem Feld im NMR-Spektrum.

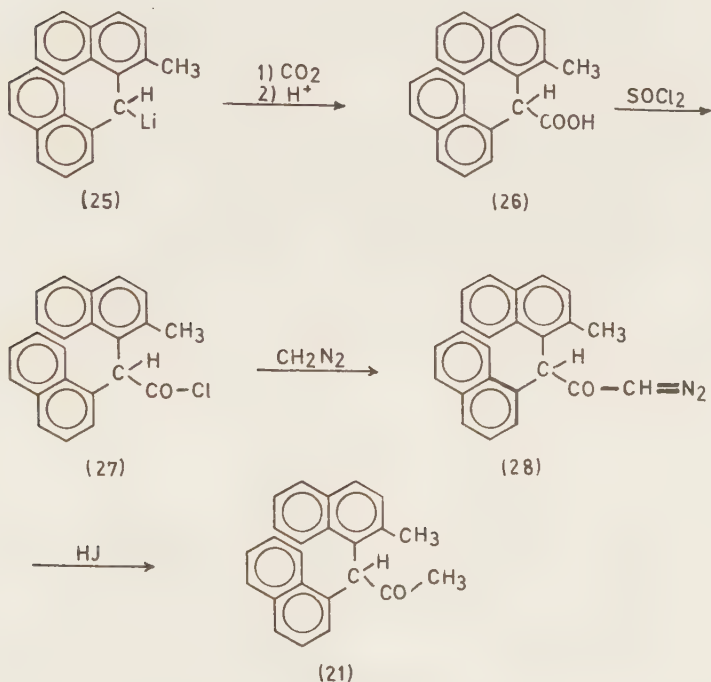


NMR-Spektrum des 2-Methyl-1-naphthyl-1'-naphthylmethans.

2.4.2. Synthese des 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1'-(1-naphthyl)-acetons (21)

Der Kohlenwasserstoff (17) läßt sich leicht durch Abspaltung eines der beiden aciden Methylprotonen mittels Lithiumbutyl in die tieffarbige lithiumorganische Verbindung (25) überführen. Eine direkte Acylierung zum

gewünschten Keton war jedoch nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde der im nachstehenden Formelbild skizzierte Umweg eingeschlagen.

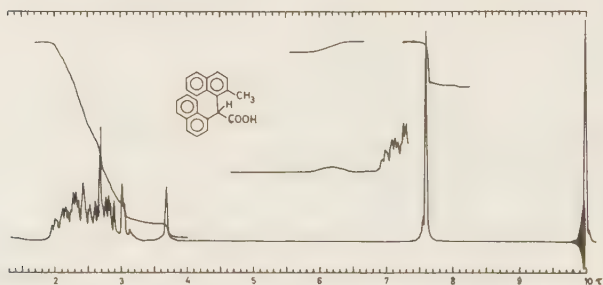


2.4.2.1. 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-essigsäure (26)

Die Reaktion mit Kohlendioxyd dient gleichzeitig zur Identifizierung der nur in Lösung dargestellten Lithiumorganischen Verbindung (25). Gießt man die tiefgrüne Lösung der aus dem Kohlenwasserstoff (17) und überschüssigem Lithiumbutyl in Gegenwart von Tetramethyläthylendiamin als Katalysator zwischen -20°C

und -10°C in abs. THF gewonnenen lithiumorganischen Verbindung (25) in eine Suspension von fein zerstoßenem Trockeneis in abs. Äther, so tritt augenblicklich der erwartete Farbumschlag ein. Nach üblicher Aufarbeitung der nahezu farblosen Lösung läßt sich die Carbonsäure (26) mit 81%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isolieren.

Der Ersatz eines der beiden Methylenprotonen der Verbindung (17) durch eine Carboxylgruppe gibt sich eindeutig im NMR-Spektrum zu erkennen. Während das Signal der Methylprotonen gegenüber der Ausgangsverbindung nur geringfügig nach tieferem Feld verschoben bei 7,60 erscheint, ist das Signal der Methylenprotonen bei 5,29 verschwunden und taucht als Signal eines Einzelprotons bei 3,69 wieder auf.



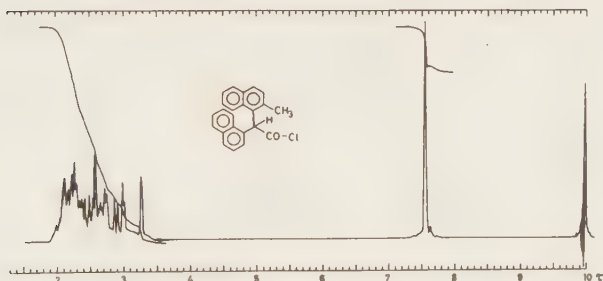
NMR-Spektrum der 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-essigsäure

Im IR-Spektrum (K Br) ist die Einführung einer Carboxylgruppe durch einen breiten Absorptionsbereich der O-H-Valenzschwingung zwischen 3300 und 2200 cm^{-1} , eine starke Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} und das Auftreten der C-O-Einfachschwingung im Bereich um 1220 cm^{-1} dokumentiert.

2.4.2.2. 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-essigsäurechlorid (27)

Die Verbindung (27) läßt sich am einfachsten durch Umsetzung mit Thionylchlorid darstellen. Nach Abziehen des überschüssigen Thionylchlorids kann aus Benzol/Ligroin umkristallisiert werden.

Das IR-Spektrum (K Br) zeigt jetzt nur noch die starke Carbonylbande, die jetzt bei 1795 cm^{-1} zu finden ist. Im NMR-Spektrum ist das Signal des Einzelprotons noch einmal etwas nach tieferem Feld verschoben und liegt jetzt bei $3,27\tau$, während das Signal der Methylgruppe nahezu unverändert bei $7,55\tau$ erscheint.

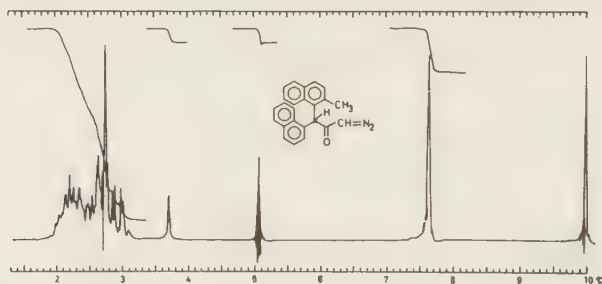


NMR-Spektrum des 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-acetyl-chlorids

2.4.2.3. 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-3-diazo-aceton (28)

Nach Eingießen einer benzolischen Lösung des Säurechlorids (27) in eine frischbereitete ätherische Lösung von überschüssigem Diazomethan läßt sich die

Reaktion bequem an Hand der lebhaften Stickstoffentwicklung verfolgen. Sie ist nach wenigen Stunden beendet. Aus der klaren, goldgelben Lösung erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Benzol/n-Hexan den zitronengelben, grobkristallinen Niederschlag des Diazoketons (28) in 95%iger Ausbeute. Sehr charakteristisch ist die stark ausgeprägte, scharfe Bande der N-N-Valenzschwingung der Diazogruppe bei 2080 cm^{-1} im IR. Im NMR taucht ein neues Signal bei $5,08\tau$ auf, das eindeutig dem am "Ylidkohlenstoff" gebundenen Wasserstoff zuzuordnen ist.



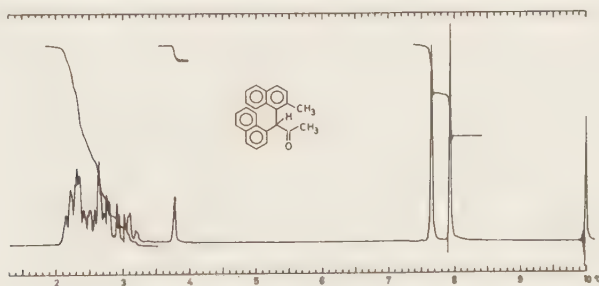
NMR-Spektrum des 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-3-diazo-acetons

2.4.2.4. 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-aceton (21)

Die Umwandlung des Diazoketons (28) in das Methylketon (21) durch Zugabe von konz. Jodwasserstoffsäure zur Lösung der Diazoverbindung in Chloroform verläuft spontan unter heftiger Stickstoffentwicklung. Dabei ist eine erhebliche Wärmetönung zu beobachten. Bei

größeren Ansätzen ist daher Kühlung und eine etwas vorsichtigere Zugabe der Jodwasserstoffsäure unter ständigem, nicht zu schwachen Umschütteln zu empfehlen. Nach wenigen Minuten kann bereits aufgearbeitet werden. Bei sorgfältiger Aufarbeitung sind Ausbeuten bis zu 70% möglich.

Der erfolgreiche Abschluß der Ketonsynthese ist aus den NMR-Spektren ganz klar ersichtlich. Das Signal des Diazoketons bei 5,08 τ ist verschwunden und im Keton (21) durch das Signal einer Methylgruppe bei 7,95 τ ersetzt. Während das ursprüngliche Methylsignal unverändert bei 7,65 τ wiederzufinden ist, hat das Signal bei 3,77 τ gegenüber dem entsprechenden Signal des Diazoketons eine geringfügige Verschiebung erfahren, die überraschenderweise nach höherem Feld gerichtet ist.

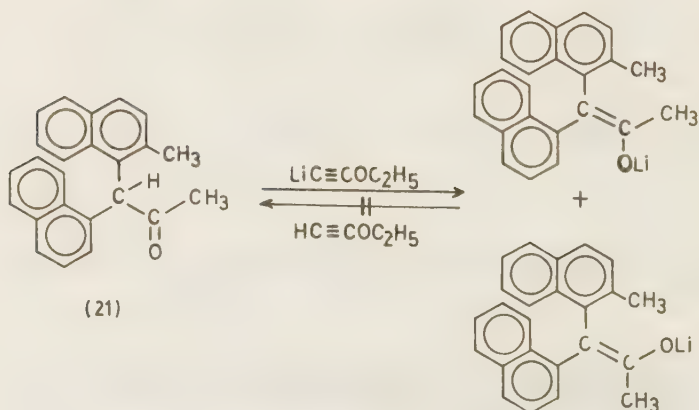


NMR-Spektrum des 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-acetons

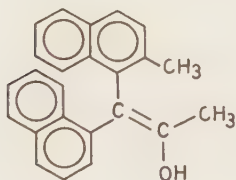
2.4.3. Reaktionen des 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-acetons (21)

2.4.3.1. Umsetzung des Ketons mit dem Lithiumsalz des Athoxyacetylens

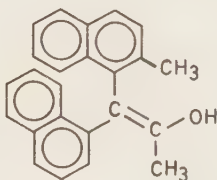
Zahlreiche Versuche, das Keton (21) durch Reformalzyk-Synthese in die Verbindung (22) zu überführen, sind gescheitert. Große Hoffnungen wurden daher auf das vom Raumbedarf her weniger anspruchsvolle und für Natursstoffsynthesen zur Kettenverlängerung um zwei Kohlenstoffatome anstelle des Bromessigesters mit Erfolg eingesetzte Äthoxyacetylen gesetzt. Aber selbst dieses in Form seines Lithiumderivates äußerst reaktionsfähige Reagens greift die Carbonylgruppe des Ketons (21) nicht an. Auch wenn zur Unterdrückung der Enolatbildung das Lithiumsalz in Gegenwart von freiem Äthoxyacetylen zur Reaktion gebracht wird, kommt es lediglich zu einer Abspaltung des aciden Protons am zentralen Kohlenstoffatom des Moleküls. Offensichtlich hat die Acidität dieses Protons bereits eine Größenordnung erreicht, die eine Umkehrung der Enolatbildung durch freies Äthoxyacetylen nicht mehr zuläßt.



In übereinstimmung mit dem im Formelbild dargestellten Reaktionsverhalten erhält man nach Ansäuern nicht das eingesetzte Keton (21) zurück, sondern ein Gemisch der beiden cis-trans-isomeren Enole (29) und (30)



(29)

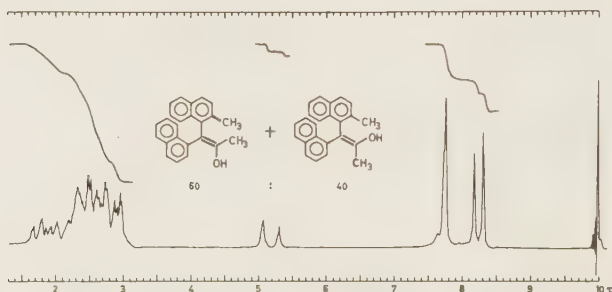


(30)

Der eigenartige Reaktionsverlauf spiegelt sich sehr deutlich in den IR- und NMR-Spektren wieder. Die Carbonylbande des Ketons (21) bei 1695 cm^{-1} im IR ist ebenso wie das Signal des Einzelprotons bei $3,77\text{ }\tau$ und der Methylprotonen bei $7,95\text{ }\tau$ im NMR verschwunden. Dafür zeigt das IR-Spektrum eine für eine aliphatische C-C-Doppelbindung charakteristische Bande bei 1630 cm^{-1} sowie eine für eine enolische C-O-Einfachbindung typische Absorption im Bereich um 1190 cm^{-1} .

Aus sterischen Gründen können sich die beiden Naphthalinkerne in (29) und (30) nicht parallel zur durch die olefinische Doppelbindung definierten Molekülebene einstellen, wobei sicher der methylsubstituierte Naphthalinkern erheblich stärker aus dieser Ebene herausgedreht sein muß. Deshalb sollte ein zum methylsubstituierten Naphthalinkern cis-ständiger Substituent eine stärkere magnet. Abschirmung erfahren als ein trans-ständiger Substituent. Im NMR der beiden cis-trans-Isomeren sind daher dem Isomeren (29) mit der cis-ständigen Methylgruppe und der trans-ständigen Hydroxylgruppe die Signale

bei 8,31 τ und 5,07 τ , dem Isomeren (30) mit der trans-ständigen Methylgruppe und der cis-ständigen Hydroxylgruppe dagegen die Signale bei 8,18 τ und 5,31 τ zuzuordnen.

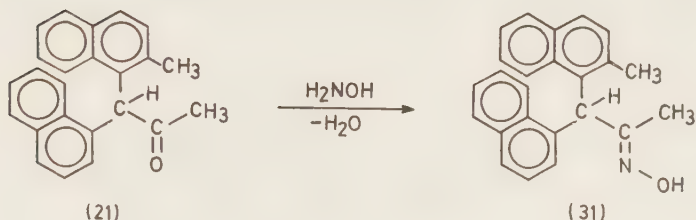


NMR der beiden Isomeren des 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-2-propenols

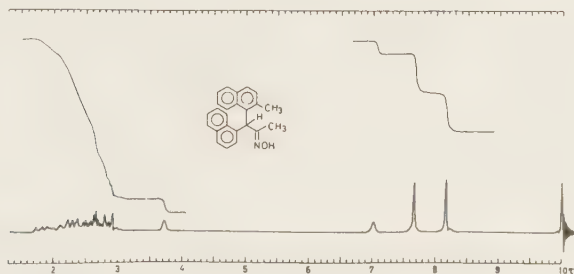
2.4.3.2. Reaktion mit Hydroxylamin

Die bisherigen Erfahrungen lassen berechtigten Zweifel aufkommen, ob das sterisch bereits erheblich gehinderte Keton (21) mit seinem schon relativ aciden α -Proton überhaupt in der Lage ist, normale Reaktionen einer Carbonylgruppe einzugehen. In dem hier vorliegenden Fall erfordert eine zweckmäßige Prüfung dieser Frage ein vom Raumbedarf her anspruchloses, möglichst schwachbasisches, nukleophiles Reagens, welches zugleich gut charakterisierbare Derivate der Carbonylgruppe ergibt. Alle diese Voraussetzungen erfüllt in idealem Maße das Hydroxylamin, welches auch tatsächlich mit dem Keton (21) im gewünschten Sinne reagiert. Erhitzt man das Keton (21) mit überschüssigem Hydroxylaminhydro-

chlorid in einem Medium aus gleichen Anteilen abs. Pyridins und abs. Alkohols längere Zeit auf 100°C, so bildet sich bemerkenswert glatt das gut kristallisierbare Oxim (31), welches vermutlich in der stabileren trans-Konfiguration vorliegt.



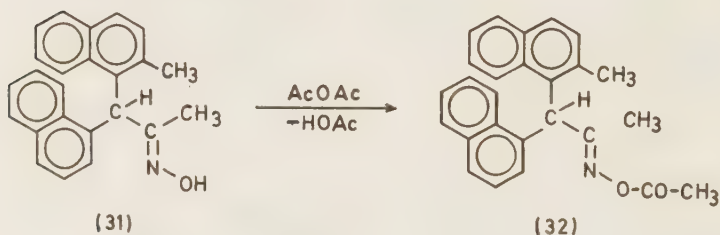
Das Signal bei 3,73 τ im NMR läßt sofort erkennen, daß das acide α -Proton des Ketons (21) während der Reaktion erhalten bleibt. Neu hinzugekommen ist das Signal des hydroxylischen Protons der Verbindung (31) bei 7,05 τ . Das Signal der zur Carbonylfunktion α -ständigen Methylprotonen ist gegenüber dem der Ausgangsverbindung deutlich nach höherem Feld verschoben und findet sich jetzt bei 8,17 τ .



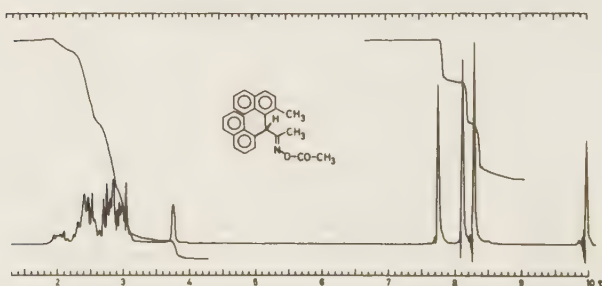
NMR-Spektrum des 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-acetonoxims

2.4.3.3. 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-
acetoxim-acetat

Das hydroxylische Proton eines Oxims läßt sich durch eine Acylgruppe ersetzen. Auch in unserem Fall bereitet die Darstellung des Oximacetates (32) aus dem Oxim (31) und Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin keinerlei Schwierigkeiten.



Im NMR ist das Signal des hydroxylischen Protons verschwunden. Dafür erscheint ein drittes Methylsignal.



NMR-Spektrum des 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-acetoxim-acetats

D. Experimenteller Teil

C.1.1.1.

(+)-S-2,2'-Di(triphenylphosphoniomethyl)-1,1'-binaphthyl-dibromid (2)

4,40 g (10 m Mol) des nach D.M.Hall u. E.E.Turner dargestellten (-)-S-2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyls (1) ^{10b}) ($[\alpha]_D^{21} = -163^\circ$) mit 6,30 g (24 m Mol) Triphenylphosphin und 20 ml Dimethylformamid 5 Std. auf 125 bis 130° erhitzt ergeben nach Zufügen von 20 ml Äther und längerem Stehen bei Raumtemperatur 7,96 g (83% d.Th.) des kristallinen Salzes (2).

Farblose Kristalle, Smp.: 274 - 277°C (Zers.)

$$[\alpha]_D^{23} = 112^\circ$$

$$[\alpha]_{578}^{23} = 118^\circ$$

$$[\alpha]_{546}^{23} = 139^\circ \quad c = 5,48 \text{ mg/ml in } \text{CHCl}_3$$

$$[\alpha]_{436}^{23} = 296^\circ$$

S-2,2'-Di(triphenylphosphoniomethyl)-1,1'-binaphthyl-di-meta-perjodat (3)

Läßt man zu 7,64 g (7,93 m Mol) des Salzes (2) in 30 ml Methanol eine Lösung von 5,10 g (23,8 m Mol) Natrium-meta-perjodat in 40 ml Wasser tropfen, so resultiert in praktisch quantitativer Ausbeute ein feinkristalliner Niederschlag, der nacheinander mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen sofort eingesetzt werden kann.

(+)-P-Pentahelicen (4)

Zu einer Suspension von 2,37 g (2,00 m Mol) des nach obiger Vorschrift dargestellten Perjodates in 20 ml

abs. Alkohol wird zwischen -5°C und 0°C innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 33 mg (4,71 m Mol) Lithium in 15 ml abs. Alkohol zugetropft und anschließend noch 20 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 50 ml eiskaltem Methylenchlorid lassen sich die anorganischen Salze durch Ausschütteln mit einer Eis/Wasser-Mischung bequem abtrennen. Die organische Phase wird bei 0°C auf 20 ml eingeeengt, mit 20 bis 30 ml Methanol verdünnt und zur Entfernung weiteren Methylenchlorids nochmals eingeeengt. Nach kurzer Aufbewahrung in der Kühltruhe zwischen -10 und -15°C ist die Fällung des kristallinen Niederschlages vollständig. Obwohl im kristallinen Zustand die Gefahr der Racemisierung wesentlich geringer ist als in Lösung, ist eine rasche Isolierung und anschließende kühle Lagerung des optisch recht labilen Helicens (4) zu empfehlen.

Ausbeute: 290 mg (52% d.Th.)

Schwachgelbliche Kristalle, Smp.: $159-161^{\circ}\text{C}$

$$[\alpha]_{\text{D}}^2 = 2160^{\circ}$$

$$[\alpha]_{578}^2 = 2270^{\circ} \quad \text{Lit.: } ^{29)} \quad [\alpha]_{578}^{26} = -1670^{\circ}$$

$$[\alpha]_{546}^2 = 2730^{\circ} \quad [\alpha]_{546}^{26} = -2025^{\circ}$$

$$[\alpha]_{436}^2 = 6820^{\circ} \quad [\alpha]_{436}^{26} = -4950^{\circ}$$

$$c = 2,90 \text{ mg/ml in } \text{CHCl}_3 \quad \text{in Isooctan}$$

A n a l y s e : $\text{C}_{22} \text{H}_{14}$

ber.: C 94,93 H 5,07

gef.: C 95,10 H 5,14

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3):

$\tau = 1,45$ bis $3,05$ ppm, sämtliche Protonen

C.1.2.1.2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (5)

Nach Zugabe von 221 g (1,0 m Mol) 1-Brom-2-methylnaphthalin (dargestellt nach den Angaben von D.M.Hall u. R.K.Mitchel ³⁶⁾ unter Anwendung der jeweils halben Lösungsmittelmenge) zu einer unter Stickstoffatmosphäre gehaltenen Suspension von 24,3 g (1,0 Mol) Magnesium in 200 ml abs. Äther wird die Reaktion mit etwa 0,5 ml Äthylenbromid gestartet. Sobald eine Trübung der Reaktionsmischung zu beobachten ist, läßt man aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich zunächst 250 ml, nach etwa 10 Minuten weitere 250 ml abs. Benzol zufließen, um das Ausfallen der in Äther allein nur mäßig löslichen Grignard-Verbindung zu verhindern. Anschließend wird noch etwa 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt.

Inzwischen bereitet man in einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und wirksamen Rührer eine mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlte Suspension von 135 g (1,0 Mol) wasserfreiem Kupfer (II)-chlorid in 500 ml abs. Äther vor und gießt die noch warme Grignardlösung unter kräftigem Rühren möglichst rasch in die unter Stickstoff gehaltene Suspension ein. Danach wird die Eis/kochsalz-Kühlung sofort entfernt, die Reaktionsmischung unter weiterem Rühren 24 Stunden zum Rückfluß erhitzt und der Äther aus dem Lösungsmittelgemisch weitgehend abdestilliert. Nach vorsichtiger Zersetzung mit halbkonzentrierter Salzsäure wird zur Entfernung des zum Kupfer (I)-chlorid reduzierten Kupfer (II)-chlorids zweimal mit halbkonzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt und anschließend nacheinander gründlich mit Wasser, verdünntem Ammoniak und wieder Wasser

36) D.M.Hall u. R.K.Mitchel, J.Chem.Soc. 1375 (1951)

gewaschen. Danach wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der bis etwa 120°C im Hochvakuum flüchtige Anteil des Produktgemisches abdestilliert. Aus dem bei Raumtemperatur bereits festem Rückstand läßt sich der reine Kohlenwasserstoff (5) durch Kugelrohrdestillation isolieren.

Ausbeute: 40 bis 45 g (28 bis 32% d.Th.)

Goldgelbes, glasartiges Produkt ohne definierten Schmelzpunkt, Sdp. 160... 170°C/0,05 mm (Kugelrohr)

Analyse: C₂₂ H₁₈

ber.: C 93,62 H 6,38

gef.: C 93,43 H 6,28

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃):

τ = 8,02 ppm (Singulett der Methylprotonen)

τ = 2,20 bis 3,20 ppm (Multiplett der aromat. Ringprotonen)

M-Spektrum

282, 267, 252, 141 M.E.

2,2'-Di(brommethyl)-1-1'-binaphthyl (6)

Eine Mischung aus 28,2 g (0,1 Mol) 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (5) und 35,6 g (0,2 Mol) N-Brom-succinimid in 65 ml Tetrachlorkohlenstoff wird mit 0,1 bis 0,5 g N,N'-Azo-bis-isobutyronitril versetzt und 3 bis 4 Std. zum Rückfluß erhitzt. Nach sorgfältiger Aufarbeitung läßt sich die Verbindung aus Benzol/Ligroin kristallin erhalten.

Ausbeute: 24 bis 26 g (55 bis 60% d.Th.)

Farblose Kristalle, Smp.: 148 bis 149°C

Analyse: $C_{22}H_{16}Br_2$
 ber.: C 60,00 H 3,64
 gef.: C 60,26 H 3,66

NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$)

$\tau = 5,77$ ppm (Singulett der Methylenprotonen)
 $\tau = 1,85$ bis $3,10$ ppm (Multiplett der arom. Protonen)

C.1.2.2.

racemisches Pentahelicen

Die Darstellung des racemischen Pentahelicens vereinfacht sich gegenüber des optisch aktiven Pentahelicens insofern, als der Ringschluß bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann und zur Isolierung nur kurz erhitzt und von den in Alkohol schwerlöslichen anorganischen Salzen abfiltriert werden zu braucht. Während des Erkaltes kristallisiert dann das Helicen in Nadeln aus.

C.1.3.2.

Umsetzung von 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (6) mit Triphenylphosphinmethylen im Molverhältnis 1 : 2

Gibt man zu einer nach der Natriumamidmethode ³⁷⁾ aus 35,7 g (100 m Mol) Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid bereiteten benzolischen Triphenylphosphinmethylenlösung eine benzolische Lösung von 22,0 g (50 m Mol) 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (6), so tritt spontan ein voluminöser Niederschlag auf. Gleichzeitig schlägt die Farbe der Lösung nach rot um. Die

 37) G.Wittig, H.Eggers u. P.Duffner, Liebigs Ann.Chem. 619, 10 (1958)

Reaktionsmischung wird noch etwa 30 Minuten bei 50 bis 60°C gerührt und anschließend kurz aufgeköcht. Die Lösung hat sich nun nahezu vollständig entfärbt. Nach Abkühlen saugt man den inzwischen kristallinen Niederschlag ab, wäscht nacheinander mit Benzol und Äther und trocknet im Hochvakuum bei etwa 80°C.

Ausbeute: 47 g (95% d.Th.)

Farbloses, kristallines Salzgemisch.

C.1.3.4.

Dinaphtho [2,1-c; 1,2-e] cycloheptadien-(3,5)-yl-(1)-diphenylphosphinoxid (14)

Eine Probe des Salzgemisches läßt sich durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in ein in etwa äquimolares Gemisch aus Methyl-diphenylphosphinoxid und des Phosphinoxids (14) überführen. Nach Lösen des Phosphinoxidgemisches in heißem Alkohol kristallisiert das Phosphinoxid (14) beim Abkühlen in reiner Form aus.

Farblose Kristalle, Smp.: 236 bis 237°C

Analyse: C₃₅ H₂₇ OP

ber.: C 85,02 H 5,47

gef.: C 84,83 H 5,89

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃) :

τ = 6,80 bis 7,80 ppm (nicht aufgelöstes Multiplett der aliph. Ringprotonen)

τ = 2,00 bis 3,00 ppm (Multiplett der aromat. Protonen)

IR-Spektrum

C-P-Valenzschwingungen: 1435, 1115, 1000 cm⁻¹

P-O-Valenzschwingungen: 1195 cm⁻¹

C.1.4.Dinaphtho [2,1-a; 1,2-c] cycloheptatrien-(1,3,5) (15)

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wird die siedende Lösung von 45,3 g (46 m Mol) des nach der unter C.1.3.2. angegebenen Vorschrift dargestellten (1 : 1)-Salzgemisches in 150 ml abs. Äthanol mit einer Lösung von 2,3 g (100 m Mol) Na in 100 ml abs. Äthanol versetzt und mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von etwa 100 ml Wasser wird noch einmal wenige Minuten gekocht, das Wasser/Alkohol-Gemisch abgezogen und der trockene Rückstand mit Benzol ausgekocht. Die benzolische Phase enthält dann im Wesentlichen nur noch den Kohlenwasserstoff (15), Methyl-diphenyl-phosphinoxid und Triphenylphosphin. Letzteres läßt sich durch Fällen mit Methyljodid entfernen und bestimmen. Es konnten 13,5 g (73% d.Th.) Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid isoliert werden. Aus dem Rückstand des Filtrates kann durch Umkristallisieren aus Alkohol der reine Kohlenwasserstoff (15) erhalten werden.

Ausbeute:

8,4 g (64% d.Th.)

Schwach gelbliche Blättchen, Smp. 163 bis 164°C

Analyse: C₂₃ H₁₆

ber.: C 94,52 H 5,48

gef.: C 94,80 H 5,52

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃)

τ = 6,98 ppm (Oklett der beiden allylischen Protonen,
JAB = 12 Hz, JAX = 5 Hz, JBX = 7 Hz)

τ = 3,83 ppm τ = 3,67 ppm τ = 3,49 ppm τ = 3,32 ppm	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(Quartetts von H}_3\text{)} \\ \\ \text{(Singulettts von H}_4\text{)} \end{array} \right\}$	$J_{H_3H_4} = 10 \text{ Hz}$
--	---	------------------------------

τ = 1,95 ppm bis 3,15 ppm (Multipllett der aromat.
Protonen)

C.1.5.

(+)-Dinaphtho [2,1-a; 1,2-c] cycloheptatrien-(1,3,5) (15)

Die Darstellung des rechtsdrehenden Isomeren des Kohlenwasserstoffes (15) aus optisch reinem (-)-S-2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (1) ^{10b}) ($[\alpha]_D^{21} = -163^\circ$, c = 10,24 mg/ml in Benzol) kann nach den unter C.1.3.2. und C.1.4. gegebenen Vorschriften erfolgen, da selbst bei 90°C noch keine merkliche Racemisierung des optisch aktiven Kohlenwasserstoffes (15) zu beobachten ist. Aus 4,40 g (10 m Mol) (-)-S-(1) und 7,14 g (20 m Mol) Methyl-triphenylphosphoniumbromid wurden 9,15 g (92% d.Th.) optisch aktives (1 : 1)-Salzgemisch erhalten. 4,53 g (4,6 m Mol) des optisch aktiven (1 : 1)-Salzgemisches in 20 ml abs. Äthanol ergaben nach Umsetzung mit 0,23 g (10 m Mol) Na in 20 ml abs. Äthanol und Aufarbeitung nach der unter C.1.4. gegebenen Vorschrift 0,51 g (38% d.Th.) (+)-Dinaphtho [2,1-a; 1,2-c] cycloheptatrien-(1,3,5) (15).

Farblose Kristalle, Smp.: 103 bis 104°C

$$[\alpha]_D^{20} = 1410^\circ$$

$$[\alpha]_{578}^{20} = 1480^\circ$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = 1740^\circ \quad c = 2,38 \text{ mg/ml in } \text{CHCl}_3$$

$$[\alpha]_{436}^{20} = 3560^\circ$$

Analyse:

C₂₃ H₁₆

ber.: C 94,52 H 5,48

gef.: C 94,19 H 5,41

C.2.3.Umsetzung des 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-methylbromids (18) mit dem Carbanion des Cyanessigsäuremethylesters

Tropft man zu einem Überschuß einer aus äquimolaren Mengen Natriumhydrid und Cyanessigsäuremethylester in abs. Äthylenglykoldimethyläther bereiteten Lösung des Natriumsalzes des Cyanessigsäuremethylesters innerhalb weniger Minuten eine Lösung der Verbindung (18) in dem gleichen Lösungsmittel, so scheidet sich innerhalb drei bis vier Stunden Natriumbromid ab. Nach Ansäuern mit Eisessig und Abziehen des Lösungsmittels läßt sich aus Benzol/Ligroin (1 : 1) eine kristalline Verbindung erhalten, welche auf Grund ihres NMR-Spektrums nicht das erwartete Substitutionsprodukt, sondern nur ein Kernsubstitutionsprodukt des 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-methans (17) sein kann.

Farblose Kristalle, Smp. 209 bis 210°C

Analyse: C₂₆ H₂₁ NO₂

ber.: C 82,32 H 5,54 N 3,69

gef.: C 80,19 H 5,53 N 3,61

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃)

τ = 7,62 ppm (Singulett der am arom. Kern gebundenen Methylgruppe)

τ = 6,26 ppm (Singulett der Estermethylgruppe)

τ = 5,12 ppm (Singulett der Methylenprotonen)

τ = 4,53 ppm (Singulett des Einzelprotons des substituierten Cyanessigsäuremethylesters)

τ = 1,30 bis 3,50 ppm (Multipllett der arom. Protonen)

IR-Spektrum (K Br):

$\vee \text{C} \equiv \text{N}$	$= 2230 \text{ cm}^{-1}$
$\vee \text{C} = \text{O}$	$= 1735 \text{ cm}^{-1}$
$\vee \text{C} - \text{O}$	$= 1230 \text{ cm}^{-1}$

C.2.4.1.2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-methan (17)

Zur Darstellung der Verbindung (17) kühlt man am besten die nach der unter C.1.2.1. angegebenen Vorschrift bereitete heiße Grignardlösung unter kräftigem Rühren mit einer Eis/Wasser-Mischung gerade bis auf Raumtemperatur ab und läßt, noch bevor der ganze Kolbeninhalt erstarrt, zur Suspension der Grignardverbindung mit mäßiger Geschwindigkeit unter weiterer Kühlung eine Lösung von 162,4 g (0,73 Mol) 1-Brommethyl-naphthalin³⁸⁾ in etwa 250 ml abs. Benzol so zufließen, daß sich die Reaktionsmischung nicht über 30 bis 40°C erwärmt. Gegen Ende der Reaktion soll der größte Teil der kristallinen Grignardverbindung wieder in Lösung sein. Sobald die Hauptreaktion vorüber ist und der Kolbeninhalt wieder Raumtemperatur angenommen hat, kann die Kühlung entfernt werden, wobei sich die Reaktionsmischung unter Bildung eines Magnesiumbromid-Niederschlages meist noch einmal erwärmt. Nach etwa 10 Minuten kann vorsichtig von außen erwärmt werden. Sobald die Reaktionsmischung kocht, läßt man wieder langsam abkühlen und zer setzt unter Eiskühlung vorsichtig mit halbkonzentrierter Salzsäure. Danach wird die organische Phase abgetrennt, nacheinander mit Wasser, Natronlauge und wiederum Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Aus Benzol/Ligroin (1 : 1) läßt sich

 38) N.P.Bun-Hoi u. J.Lecocq, J.Chem.Soc. 830 (1946)

der Kohlenwasserstoff (17) anschließend leicht kristallin erhalten.

Ausbeute: 145 g (69% d.Th.)

Farblose Kristalle, Smp. 140 bis 141°C

Analyse: C₂₂ H₁₈

ber.: C 93,62 H 6,38

gef.: C 93,56 H 6,27

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃)

τ = 7,70 ppm (Singulett der Methylprotonen)

τ = 5,28 ppm (Singulett der Methylenprotonen)

τ = 1,70 bis 3,60 ppm (Multipllett der Kernprotonen)

C.2.4.2.1.

2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-essigsäure (26)

Die Darstellung der lithiumorganischen Vorstufe von (26) erfolgt am zweckmäßigsten so, daß man in einem 2 l-Einhalskolben mit Stickstoffansatz, Quecksilberventil und Magnetrührer unter Stickstoffatmosphäre etwa 155 g (220 ml) einer 20%igen Lösung von Lithiumbutyl in n-Hexan (31 g, 483 m Mol Lithiumbutyl) vorlegt und auf -40 bis -50°C abkühlt. Anschließend läßt man eine auf -10 bis -20°C gekühlte Lösung von etwa 105 g (372 m Mol) 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthylmethan (17) in ungefähr 800 ml frisch über Lithiumalanat destillierten Tetrahydrofuran und nach Abwarten des Temperatúrausgleiches zwischen Kolbeninhalt und Außenbad noch 55 g (473 m Mol) Tetramethyläthylen-diamin jeweils in einem Guß nachfolgen. Nach zweistündigem Rühren zwischen -10 und -20°C erscheint die tiefgrüne Lösung nahezu schwarz und es hat sich praktisch quantitativ die neue lithiumorganische Verbindung gebildet. Nun wird auf mindestens -70°C herun-

tergekühlt und auf eine in einem 4 l-Dreihalskolben bereitete, kräftig gerührte Suspension von etwa 2 kg fein zerstoßenem Trockeneis in etwa 500 ml abs. Äther gegossen, wobei sich an der Eingußstelle die Lösung schlagartig entfärbt. Sobald der Kolbeninhalt Raumtemperatur erreicht hat, wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in siedendem Benzol gelöst und die noch heiße Benzolphase mehrmals mit warmem Wasser ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der vereinigten wässerigen Phasen fällt die Carbonsäure als Öl an, welches sich bald zu einer mehr oder weniger zähen Masse vereinigen läßt. Durch kurzes Kochen mit etwa 300 ml Eisessig kann das halbfeste Öl zur Kristallisation gebracht werden.

Ausbeute: 98 g (81% d.Th.)

Farblose Kristalle, Smp. 240 bis 241°C

Analyse: C₂₃ H₁₈ O₂

ber.: C 84,67 H 5,52

gef.: C 84.54 H 5,36

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃-DMSO):

τ = 7,60 ppm (Singulett der Methylprotonen)

τ = 3,69 ppm (Singulett des aciden α-Protons)

τ = 1,90 bis 3,20 ppm (Multipllett der Kernprotonen)

IR-Spektrum (K Br):

ν_{OH} = 3300 bis 2200 cm⁻¹

ν_{C=O} = 1700 cm⁻¹

ν_{C-O} = 1220 cm⁻¹

C.2.4.2.2.

2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-essigsäurechlorid (27)

Rührt man eine Suspension von 65,2 g (200 m Mol) 2-Methyl-1-naphthyl-1-naphthyl-essigsäure (26) in 180 ml reinem Thionylchlorid zwischen 50 und 60°C, so geht die Carbonsäure unter HCl-Entwicklung allmählich in Lösung. Anschließend wird noch etwa 15 Minuten weiter gerührt und dann das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgezogen. Durch Auflösen in Benzol und nochmaliges Abziehen des Lösungsmittels läßt sich der Rückstand von hartnäckig anhaftendem Thionylchlorid weitgehend befreien. Eine weitere Reinigung läßt sich durch Kristallisation aus Benzol/Ligroin (1 : 2) und Nachwaschen mit wenig Benzol/n-Hexan (1 : 2) und n-Hexan mühelos erzielen.

Ausbeute: 60 g (87% d.Th.)

Farblose Kristalle, Smp. 147 bis 148°C

Analyse: C₂₃ H₁₇ ClO

ber.: C 80,17 H 4,93

gef.: C 80,44 H 5,03

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃)

τ = 7,55 ppm (Singulett der Methylprotonen)

τ = 3,27 ppm (Singulett des aciden α -Protons)

τ = 1,90 bis 3,15 ppm (Multipllett der Kernprotonen)

IR-Spektrum (K Br):

$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1795 \text{ cm}^{-1}$

C.2.4.2.3.

1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-3-diazo-aceton

(28)

Eine aus 100 g nach Umkristallisieren aus Methanol auf

der Fritte gut trockengesaugtem Nitrosomethylharnstoff und 230 ml 40%iger Kalilauge in 1 l Äther bereitete Diazomethanolösung enthält etwa 800 m Mol Diazomethan. Nach Zugabe von 80 g (232 m Mol) des Säurechlorids (27) in 500 ml Benzol läßt man das mit einem Quecksilberventil abgeschlossene Reaktionsgemisch am besten über Nacht stehen. Anschließend wird die klare, goldgelbe Lösung zur Entfernung geringer Mengen Polymethylen abdekantiert oder filtriert und im Vakuum bei Raumtemperatur zunächst der Äther zusammen mit überschüssigem Diazomethan weitgehend abgezogen. Jetzt kann die benzolische Lösung des Diazoketons auf dem Wasserbad gefahrlos eingeeengt werden. Der Rückstand wird am besten auf dem heißen Wasserbad in wenig Benzol gelöst und unter kräftigem Umschwenken mit etwas n-Hexan versetzt, wobei der an der Eingußstelle sich bildende flockige Niederschlag wieder in Lösung geht. Nach Einleitung der Kristallisation läßt man noch etwa 2 bis 3 Stunden stehen.

Ausbeute: 76 g (94% d.Th.)

Zitronengelbe Kristalle

Analyse: C₄₂ H₃₃ N₂ OP

(1 : 1)-Addukt aus dem Diazoketon (28) und Triphenylphosphin, dargestellt und umkristallisiert aus Benzol

ber.: C 82,35 H 5,39 N 4,57

gef.: C 82,19 H 5,35 N 4,48

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃)

τ = 7,65 ppm (Singulett der Methylprotonen)

τ = 5,08 ppm (Singulett des Protons am "Ylidkohlenstoff")

τ = 3,70 ppm (Singulett des aciden α -Protons)

τ = 1,90 bis 3,15 ppm (Multipllett der Kernprotonen)

IR-Spektrum (K Br)

$$\nu_{\text{N} \equiv \text{N}} = 2080 \text{ cm}^{-1}$$

2.4.2.4.1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-aceton (21)

Nach vorsichtiger Zugabe von 150 ml einer 67%igen Jodwasserstoffsäure ($D = 1,96$) zu einer gut gekühlten und intensiv gerührten Lösung von 70 g (200 mmol) des Diazoketons (28) in 500 ml Chloroform wird noch 5 bis 10 Minuten anfangs vorsichtig, später kräftig im Scheidetrichter geschüttelt. Anschließend behandelt man die Reaktionsmischung nacheinander mit Wasser, Thiosulfat und noch einmal Wasser und trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Zur Reinigung wird zweckmäßigerweise der Rückstand erst einmal durch einmalige Kristallisation aus Benzol/Ligroin (1 : 2) von den größten Verunreinigungen befreit, in benzolischer Lösung mit Aktivkohle behandelt und nochmals aus Benzol/Ligroin (1 : 2) umkristallisiert.

Ausbeute: 44 g (68% d.Th.)

Farblose Kristalle, Smp. 151 bis 152°C

Analyse: $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{O}$
 ber.: C 88,89 H 6,17
 gef.: C 88,80 H 5,92

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3):

$\tau = 7,95$ ppm (Singulett der α -Methylprotonen)
 $\tau = 7,65$ ppm (Singulett der Kernmethylprotonen)
 $\tau = 3,77$ ppm (Singulett des aciden α -Protons)
 $\tau = 2,05$ bis 3,25 ppm (Multiplett der Kernprotonen)

IR-Spektrum (K Br)

$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$$

C.2.4.3.1.Umsetzung des Ketons (21) mit dem Lithiumsalz des Äthoxyacetylens:

Zu einer Mischung aus 7,0 g (10 ml) einer 20%igen Lösung von Lithiumbutyl in n-Hexan (1,40 g, 22 m Mol Lithiumbutyl) und 10 ml Äther wurde bei 0°C eine Lösung von 2,80 g (40 m Mol) Äthoxyacetylen in 40 ml Äther, anschließend eine Lösung von 5,2 g (16 m Mol) des Ketons 21 in 40 ml Benzol zugetropft und noch 12 Stunden gerührt. Nach Zersetzung mit H₂O und kurzem Schütteln mit 10%iger Schwefelsäure wurde wie üblich aufgearbeitet und aus Benzol/n-Hexan (1 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute: 4,1 g (79% d.Th.)

Es handelt sich bei dem isolierten Produkt um ein Gemisch der beiden cis-trans-isomeren Enole (29) und (30) (Molverhältnis 60 : 40) des Ketons (21)

Analyse: C₂₄ H₂₀ O

ber.: C 88,89 H 6,17

gef.: C 88,62 H 6,10

Molgewicht: osometrisch: 317,5; 320,8

M-spektrometr.: 324

ber.: 324

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃)

Isomeres (29)

τ = 8,31 ppm (Singulett, Methyl)

τ = 5,07 ppm (Singulett, Hydroxyl)

Isomeres (30) $\tau = 8,18$ ppm (Singulett, Methyl) $\tau = 5,31$ ppm (Singulett, Hydroxyl)Gemeinsame Signale $\tau = 7,75$ ppm (Singulett der Kernmethylprotonen) $\tau = 1,60$ bis $3,10$ ppm (Multipllett der Kernprotonen)

Molverhältnis 60 : 40

IR-Spektrum $\nu_{C=C} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{C-O} = 1190 \text{ cm}^{-1}$ C.2.4.3.2.1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-acetonoxim (31)

Zur Darstellung des Oxims (31) erhitzt man eine Mischung von 3,2 g (9,9 m Mol) Keton (21) und 1,0 g (14 m Mol) Hydroxylaminhydrochlorid mit 12 ml abs. Pyridin und 12 ml abs. Äthanol 24 Stunden auf 100°C . Nach Entfernung des Lösungsmittelgemisches im Vakuum wird der Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen, zur Kristallisation gebracht und nacheinander mit Alkohol, Wasser und wieder Alkohol gewaschen.

Ausbeute: 1,8 g (53% d.Th.)Farblose Kristalle, Smp. 176 bis 177°C Analyse: $\text{C}_{24} \text{H}_{21} \text{NO}$

ber.: C 84,96 H 6,19 N 4,13

gef.: C 85,14 H 6,23 N 4,01

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3)

- τ = 8,17 ppm (Singulett der α -Methylprotonen)
- τ = 7,67 ppm (Singulett der Kernmethylprotonen)
- τ = 7,05 ppm (Singulett des Hydroxylprotons)
- τ = 3,73 ppm (Singulett des aciden α -Protons)
- τ = 1,70 bis 3,00 ppm (Multiplett der Kernprotonen)

C.2.4.3.3.1-(2-methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-aceton-oxim-
acetat (32)

Zur Darstellung von (32) erhitzt man 1,7 g (5,0 mmol) Oxim (31) in Gegenwart von 1 g Pyridin 16 Stunden lang mit 10 g Acetanhydrid auf 70°C, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Alkohol um.

Ausbeute: 1,4 g (73% d.Th.)

Farblose Kristalle

Analyse: $\text{C}_{26} \text{H}_{23} \text{NO}_2$

ber.: C 81,89 H 6,04 N 3,67

gef.: C 81,58 H 6,06 N 3,85

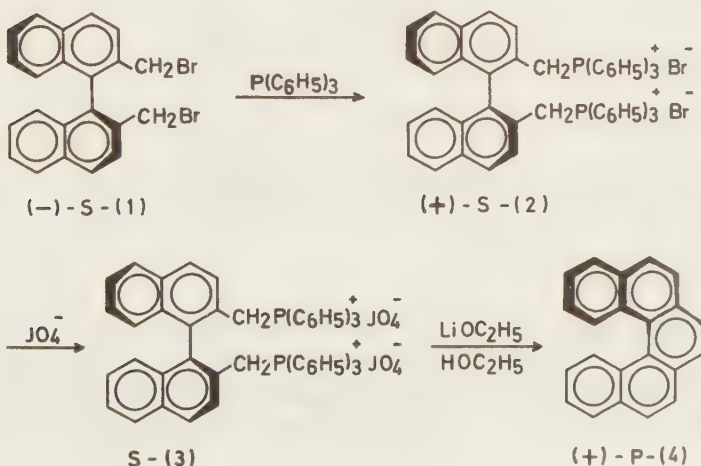
NMR-Spektrum

- τ = 8,32 ppm
- τ = 8,14 ppm
- τ = 7,77 ppm
- τ = 3,77 ppm
- τ = 1,85 bis 3,15 ppm

E. Zusammenfassung

C.1.1.

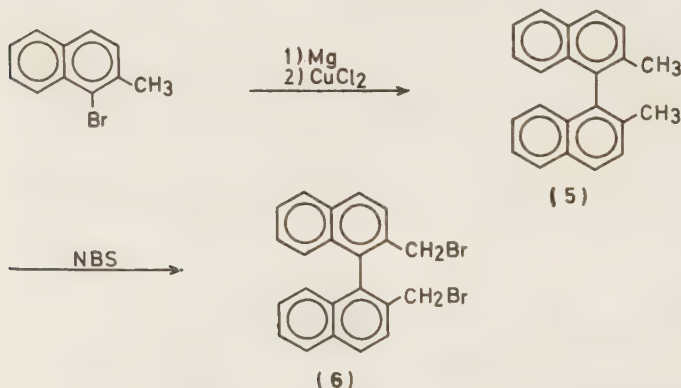
Eine Aussage über die absolute Konfiguration optisch aktiver Helicene war bisher nur mit Hilfe theoretischer Überlegungen basierend auf Voraussagen über das optische Verhalten dieser Verbindungsklasse möglich. Hierbei führten verschiedene Modellvorstellungen und Näherungsansätze zu widersprüchlichen Ergebnissen. In der vorliegenden Arbeit gelang am Beispiel des Pentahelicens erstmals die experimentelle Bestimmung der absoluten Konfiguration eines Helicens durch direkte chemische Korrelation mit dem (-)-S-2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (1). Wie im Formelbild dargestellt, liefert die Verbindung (-)-S-(1) auf dem angegebenen Reaktionsweg (+)-Pentahelicen (4). Demnach besitzt das rechtsdrehende Enantiomere des Pentahelicens die P-Konfiguration (Konfiguration einer Rechtsschraube).



Die im Formelbild wiedergegebene Reaktionsfolge stellt den bisher einzigen Weg zur Darstellung von optisch reinem Pentahelicen dar.

C.1.2.

Das auf anderem Wege nur schwer zugängliche 2,2'-Di(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (6) läßt sich sehr einfach durch oxydative Kupplung der Grignardverbindung des 1-Brom-2-methylnaphthalins mit Kupfer (II)-chlorid zum 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (5) und anschließende Bromierung mit N-Bromsuccinimid darstellen.

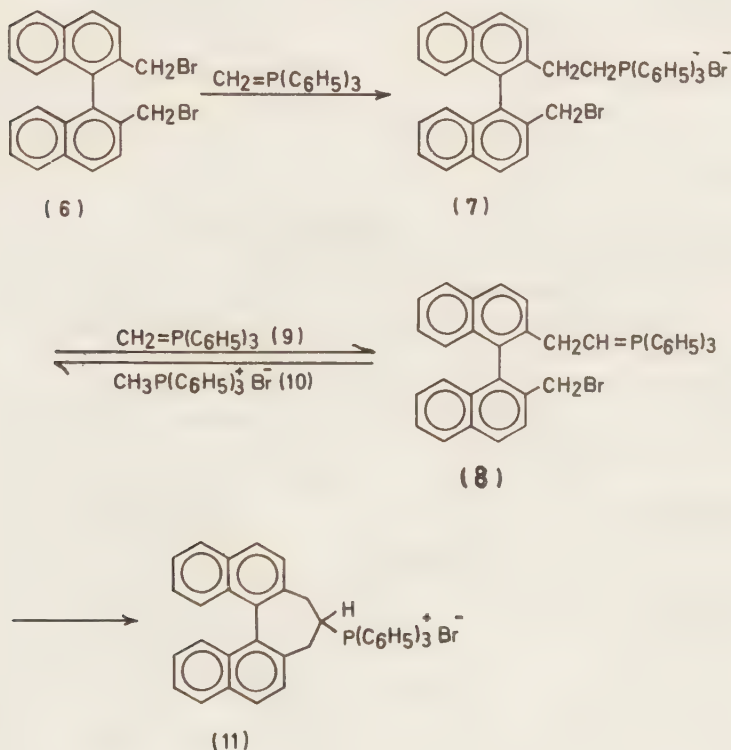


Zusammen mit der bereits unter C.1.1. angeführten Reaktionsfolge ist dies der derzeit kürzeste und einfachste Weg zur Darstellung des bisher nur sehr schwer zugänglichen Pentahelicens.

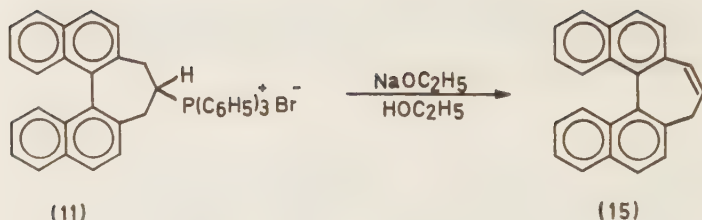
C.1.3. und C.1.4.

Eine einfache Darstellungsmöglichkeit für das neue Ringsystem (15) wurde in der Umsetzung der Verbindung (6) mit Triphenylphosphinmethylen (9) gefunden. Über

die im Formelbild aufgeführten, nicht isolierten Zwischenstufen (7) und (8) entsteht ein (1 : 1)-Gemisch der Phosphoniumsalze (10) und (11).

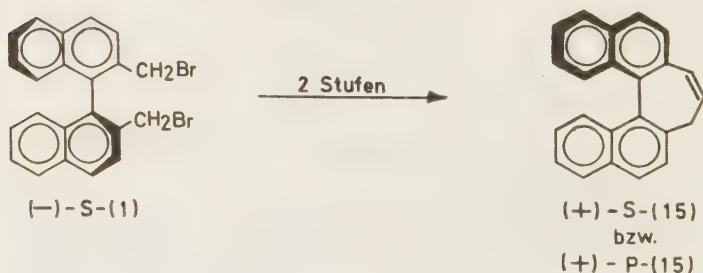


Aus diesem Salzgemisch kann ohne vorherige Abtrennung von (10) durch Hofmannabbau von (11) mit Natriumäthylat in abs. Äthanol direkt die Verbindung (15) dargestellt und isoliert werden.



C.1.5.

Unterwirft man statt des Racemates das (-)-S-2,2'-Dibrommethyl -1,1'-binaphthyl (1) der unter C.1.3. und C.1.4. beschriebenen Reaktionsfolge, so gelangt man zum rechtsdrehenden der beiden optischen Antipoden von (15) der auf Grund seines Darstellungsweges die im Formelbild gezeigte S-Konfiguration (nach der R,S-Nomenklatur) bzw. die P-Konfiguration (nach der P,M-Nomenklatur) besitzt.

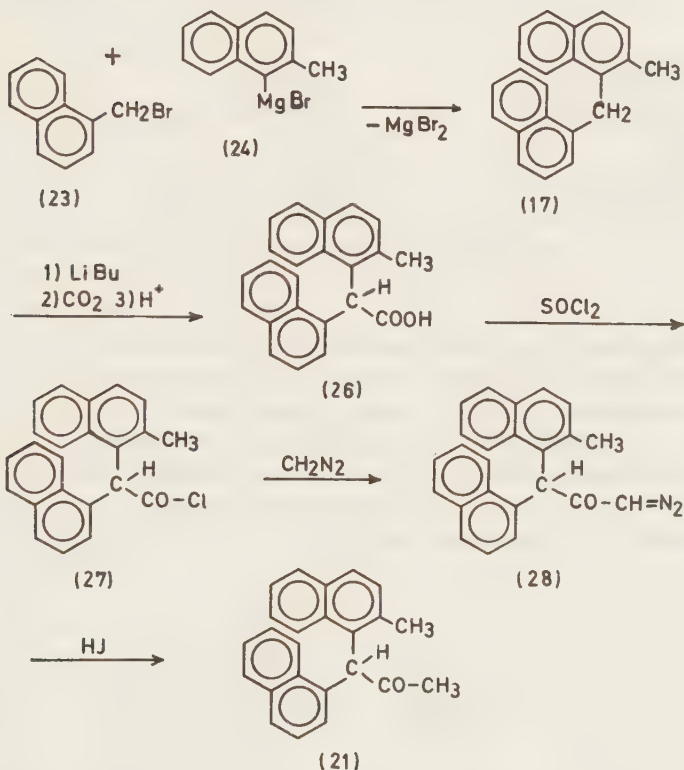


Im Gegensatz zum optisch aktiven Pentahelicen ist die optisch aktive Verbindung (15) optisch vollkommen stabil.

C.2.4.2.

Das als Zwischenstufe für eine neue, stereospezifische

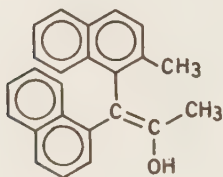
Hexahelicenssynthese ins Auge gefaßte 1-(2-Methyl-1-naphthyl)-1-(1-naphthyl)-aceton (21) konnte aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen auf folgendem Weg synthetisiert werden:



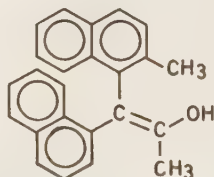
Der Umweg über die Zwischenstufen (26), (27) und (28) erwies sich als notwendig, da eine direkte Acylierung von (17) zum Keton (21) aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

C.2.4.3.

Das Keton (21) reagiert mit stark basischen Nukleophilen ausschließlich unter Enolatbildung. Nach Ansäuern erhält man nicht das eingesetzte Keton zurück, sondern ein Gemisch der beiden Enole (29) und (30).

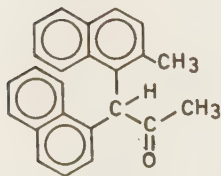


(29)

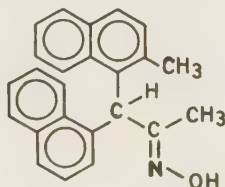
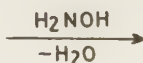


(30)

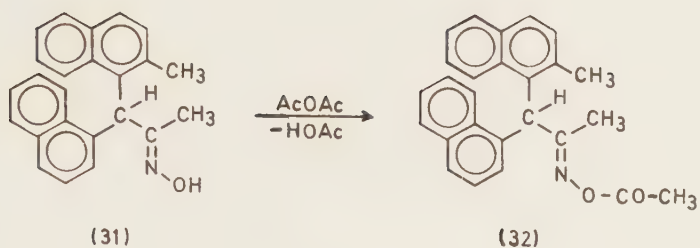
Mit schwachbasischen, vom Raumbedarf her anspruchslosen Nukleophilen vermag das sterisch bereits erheblich gehinderte Keton (21) normale Reaktionen der Carbonylgruppe einzugehen. So läßt sich durch Umsetzung mit Hydroxylamin glatt das Oxim (31) darstellen, welches sich seinerseits leicht in das entsprechende Oximacetat (32) überführen läßt.



(21)



(31)



Das Keton (21) und seine Derivate sollten für eine stereospezifische Synthese des Hexahelicens und von heterocyclischen Derivaten des Hexahelicens von Bedeutung sein.

L e b e n s l a u f

Wolfgang, Bernd B o t h

geb. am 6. März 1940 in Finsterwalde/Nl. als Sohn des
Backofenbauers Eduard Both und seiner Ehefrau Gerda,
geb. Klöditz.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1951
in das Neue Gymnasium in Nürnberg ein und legte dort
im Juni 1960 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1960/61 schrieb ich mich an der Uni-
versität Erlangen-Nürnberg zunächst als Student der
Physik ein, entschloß mich dann aber mit dem Winterse-
mester 1963/64 zum Studium der Chemie und legte im
Februar 1966 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im Juni
1968 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprü-
fung ab. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr.
H.J. Bestmann führte ich von Juli 1968 bis Juli 1969
die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
